PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14 — 15. Juli 1931 — Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1931. — 32. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Kallmann und B. Rosen, Die Elementarprozesse der Ionisation durch Stoß materieller Teilchen. I. S. 521.

Vorträge von der 13. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 31. Mai und 1. Juni 1931 in Jena.

M. Wien, Über Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Elektrolyten bei Hochfrequenz. S. 545.

M. Wien, Über den Spannungseffekt der Leitfähigkeit bei starken und schwachen Säuren. (Nach Versuchen von I. Schiele.) S. 545.

W. Messerschmidt, Eine neue Methode zur Bestimmung des Emanationsgehaltes der Atmosphäre. S. 548.

Th. Heiting, Vergleich einer Arbeit von G. Hoffmann über den Comptoneffekt bei γ-Strahlen mit der neueren Theorie. S. 549.

H. Senftleben, Die Einwirkung elektrischer und magnetischer Felder auf das Wärmeleitvermögen von Gasen. S. 550.

L. Rohde, Gasentladungen bei sehr hohen Frequenzen. S. 550.

M. Herzberger, Über Anwendung der Grundgesetze der geometrischen Optik auf andere Variationsprobleme der Physik. S. 551.

G. Joos und I. Damaschun, Über den Ramaneffekt in anorganischen Komplexsalzlösungen. S. 553.

Originalmitteilungen:

H. Dember, Über eine photoelektromotorische Kraft in Kupferoxydul-Kristallen. S. 554.

W. Hanle, Über zirkulare Polarisation beim Ramaneffekt. S. 556.

W. M. Cohn, Über eine neue Lichtquelle für Untersuchungen im Blauen und Ultravioletten. S. 559.

C. Benedicks, Glimmer spalten. S. 561.

A. Rostagni, Über ein Verfahren zur Abätzung von Wollastondrähten. S. 562.

H. Ertel, Turbulenzzirkulation in Rohrströmungen. S. 563.

W. M. H. Schulze, Über die Isolation von Strahlungsapparaten. S. 564.

Besprechungen:

Abraham, Theorie der Elektrizität. S. 567.

L. Page, Introduction to Theoretical Physics. S. 567.

E. Salkowski, Grundzüge der darstellenden Geometrie. S. 567.

H. L. Rietz, Handbuch der mathematischen Statistik. S. 568.

K. Reidemeister, Vorlesungen über Grundlagen der Geometrie. S. 568.

G. Darmois, La structure et les mouvements de l'univers stellaire. S. 568.

Tagesereignisse. S. 568.

Personalien. S. 568.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Elementarprozesse der Ionisation durch Stoß materieller Teilchen. I.

Von H. Kallmann und B. Rosen.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie.)

Inhaltsübersicht.

Erster Teil.

Einleitung.

Seite

I. Theorie des Stoßvorganges.
1. Klassischer Stoßansatz 522
2. Wellenmechanischer Stoßansatz . . . 523

II. Elektronenstoß.
1. Experimentelle Methode 525
2. Experimentelle Ergebnisse 527
a) Einfache Atomionisation 527
b) Einfache Ionisation von Molekülen. 529
c) Ionisation mit Anregung 531
d) Bildung mehrfach geladener Ionen . 535
e) Geschwindigkeit der Sekundärelektronen beim Elementarprozeß der Ionisation. 537
f) Ionisation durch schnelle Elektronen . 538
g) Ionisation an adsorbierten Gasschichten 538
h) Ionisation an festen Körpern . . . 539
3. Ionisationswahrscheinlichkeit 540

Die Ziffern hinter den Autornamen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß des ersten Teiles S. 543.

Einleitung.

Will man einen Körper, sei es ein Gas, eine Flüssigkeit oder eine feste Substanz, ionisieren, so gibt es zwei Wege dazu: Man bestrahlt den Körper entweder mit genügend „hartem" Licht oder man beschießt ihn mit einem Strahl materieller Teilchen genügend hoher Energie. Wir werden uns im folgenden nur mit dem letzteren Vorgang, der Ionisierung durch Partikelstoß, beschäftigen, und zwar werden wir uns dabei im wesentlichen nur auf die Behandlung des pri-

mären Elementarakts der Ionisation in Gasen beschränken. Auf sekundäre Prozesse gehen wir nur ganz kurz ein. Auch die Ionisierung an festen Körpern werden wir nur auszugsweise behandeln.

Es gibt drei Arten von Ionisierung durch Partikelstoß: Ionisation durch Elektronenstoß, durch Ionenstoß und durch den Stoß neutraler Teilchen (Neutralstoß). Dabei spielt die Ionisierung durch Elektronenstoß experimentell die wichtigste Rolle. Dies liegt daran, daß die Ausbeute an Ionen beim Elektronenstoß im allgemeinen eine erheblich größere ist als beim Ionen- und Neutralstoß.

Wir beginnen mit der Skizzierung der allgemeinen Theorie der Ionisation beim Zusammenstoß zweier Teilchen.

I. Teil: Theorie des Stoßvorganges.

1. Klassischer Stoßansatz.

Anwendung des Energie- und Schwerpunktsatzes.

Wir bezeichnen das stoßende Teilchen mit S, das getroffene Atom oder Molekül mit A und das von A fortfliegende Elektron mit e. Treffen S und A zusammen, so kann infolge der Wechselwirkungsenergie W zwischen S und A dem Elektron e eine so große Energie zugeführt werden, daß es von A losgelöst wird. Die kleinste anfängliche relative Geschwindigkeit v zwischen S und A, bei der gerade noch eine Ionisierung möglich ist, ergibt sich aus der Anwendung des Energie- und Schwerpunktsatzes auf das gesamte System S, A und e vor und nach dem Stoß. Und zwar kann höchstens der Energiebetrag

$$E = \frac{Mv^2}{2} = \frac{m_A}{m_s + m_A} T_s, \qquad M = \frac{m_s m_A}{m_s + m_A} \tag{1}$$

(T_s = kinetische Energie der Stoßpartikel in dem System in dem A ruht) zur Ionisierung verwendet werden. (Die Masse m_e des Atomelektrons ist gegen m_A vernachlässigt).

Es kann also immer nur ein Teil der ursprünglichen kinetischen Energie der Stoßpartikel zur Ionisierung verwendet werden — wegen der Erhaltung der Schwerpunktbewegung des gesamten Systems. Ist das stoßende Teilchen ein Elektron, so wird praktisch Ionisation nur bei

$$T_s > I \; (M \sim m_s, \; m_s \ll m_A) \tag{1a}$$

stattfinden, I = Ionisierungsspannung von A. Bei Ionen- und Neutralstoß ($m_s \sim m_A$) hingegen tritt Ionisierung erst bei höheren kinetischen Energien ein. Ist z. B. $m_s = m_A$, so kann Ionisierung erst bei

$$T_s > 2I \tag{1b}$$

vor sich gehen.

Will man über den Elementarprozeß der Ionisation mehr als das obige aussagen, so muß man in die Einzelheiten des Vorganges eingehen und spezielle Annahmen einführen.

So gibt Thomson (5) ein Verfahren an, daß die Ionisationsbeute wenigstens im Bereich genügend großer Geschwindigkeiten annäherungsweise zu berechnen gestattet (vgl. auch (6) bis (10)). Es beruht auf der Annahme, daß man nur den Zusammenstoß der Stoßpartikel mit den Atomelektronen selbst zu berücksichtigen hat, also die Wirkung des Atomkerns auf die Stoßpartikel vernachlässigen darf. Des weiteren wird auch die Eigengeschwindigkeit des Atom-Elektrons vernachlässigt. Dies ist angenähert möglich, wenn die Geschwindigkeit der Stoßpartikel genügend groß ist und nicht zu wenig Energie auf das Elektron übertragen wird. Es wird dann angenommen, daß alle Stöße zur Ionisation führen, bei denen auf das Atomelektron eine Energie übertragen wird, die größer als die Ionisierungsenergie ist. Die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung ergibt sich also gleich der Wahrscheinlichkeit, mit der das Teilchen S auf e eine Energie größer als I, überträgt. Diese Wahrscheinlichkeiten beschreibt man formal durch einen Wirkungsquerschnitt. Der formale Wirkungsquerschnitt Φ_W für den Zusammenstoß zweier geladener Partikel mit den Ladungen z_s und z_e und den Massen m_s und m_e, bei denen eine Energie größer als W übertragen wird, ist

$$\Phi_W = \frac{z_s^2 z_e^2}{4 T_s} \frac{m_s}{m_e} \left(\frac{1}{W} - \frac{1}{4 T_s} \frac{(m_s + m_e)^2}{m_s m_e} \right) \tag{2}$$

vorausgesetzt, daß e am Anfang die Geschwindigkeit Null hat. Also der Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung

$$\Phi_I = \frac{z_s^2 z_e^2}{4 T_s} \frac{m_s}{m_e} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{4 T_s} \frac{(m_s + m_e)^2}{m_s m_e} \right).$$

Damit überhaupt auf diese Weise eine Ionisierung möglich ist, muß das zweite Glied in der Klammer kleiner als $\frac{1}{I}$ sein. Für die kinetische Energie $T_s = \frac{m_s \cdot v_s^2}{2}$ der Stoßpartikel ergibt sich hieraus als Ionisationsbedingung:

$$T_s > \frac{I (m_s + m_e)^2}{4 m_e \cdot m_s} \tag{3}$$

Für Elektronenstoß besagt dies

$$T_s > I.$$

Nach dieser Theorie setzt die Ionisierung durch Elektronenstoß bei $T_s = I$ ein, die Ausbeute steigt von $T_s = I$ bis $T_s = 2I$ an und sinkt dann wieder ab; bei hohen Geschwindigkeiten nimmt sie wie $\frac{1}{T_s}$ ab. Bei Ionenstoß dürfte

die Ionisierung erst bei $T_s = \frac{m_s}{m_e} I$, dem m_s/m_e fachen Wert der Ionisierungsspannung einsetzen. Es gibt zahlreiche Versuche, die zeigen, daß die Ionisierung schon wesentlich früher einsetzt. Die Unstimmigkeit mit der Theorie beruht offenbar darauf, daß die Theorie nur für große Geschwindigkeit der stoßenden Partikel (groß gegen die Geschwindigkeit des Elektrons in seiner Bohrschen Bahn) gültig ist. Man sieht also schon hieraus, daß es bedenklich ist, diese Theorie allzuweit zu extrapolieren und man wird daher auch Bedenken tragen, diese Theorie auf den Elektronenstoß in der Nähe der Ionisierungsspannung anzuwenden. Damit hängt es wohl auch zusammen, daß das Maximum der Ionisierungswahrscheinlichkeit nicht immer, wie es diese Theorie allgemein fordert, etwa bei der doppelten Ionisierungsspannung auftritt, sondern im allgemeinen erheblich höher liegt. Bei schneller Geschwindigkeit wird man allerdings den Energieverlust der stoßenden Partikel nach diesen Formeln größenordnungsmäßig richtig abschätzen können. Dieser klassische Ansatz ist von Thomas (10) noch verbessert worden, indem auch die Geschwindigkeit des Atomelektrons im Anfangszustand — also in seiner Bohrschen Bahn — und die Wirkung des Atomkerns in klassischer Weise berücksichtigt werden.

2. Wellenmechanischer Stoßansatz.

Wir wollen nunmehr zu dem wellenmechanischen Stoßansatz übergehen. Er führt selbstverständlich zu denselben einschränkenden Bedingungen (1), (1a) und (1b) wie die klassische Theorie. Folgender Ansatz liegt den bisherigen Rechnungen zugrunde. Angesetzt wird eine eben monochromatische Welle (Welle der stoßenden Partikel), die auf ein Atom mit einem umlaufenden Elektron einfällt. Es wird untersucht, wie unter dem Einfluß dieser Welle die verschiedenen Zustände des Atoms angeregt werden. Uns interessiert vor allem die Anregung der Zustände des kontinuierlichen Spektrums, In diesem läuft das Atom-Elektron bekanntlich nicht mehr um das Atom herum, sondern entfernt sich mit endlicher Geschwindigkeit ins Unendliche. Anregung des kontinuierlichen Spektrums bedeutet also Ionisation des Atoms. Den wellenmechanischen Ansatz kann man nach dem Bornschen Näherungsverfahren lösen (11). Da das Näherungsverfahren praktisch darauf hinausläuft, nach Potenzen von $\left(\frac{v_0}{v}\right)^2$ zu entwickeln (v_0 Geschwindigkeit des Elektrons in der Bohrschen Bahn, v Geschwindigkeit der stoßenden Partikeln) und da man bei der praktischen Ausführung des Verfahrens nur über die erste oder allerhöchstens zweite Näherung verfügt, gibt also diese Lösung nur die Resultate für große Partikelgeschwindigkeit (T_s groß gegen die Ionisierungsspannung) richtig wieder. Dabei ist die Lösung nur von v^2 abhängig, s. S. 524. Es ergibt sich also bei verschiedener Masse der Stoßpartikel und bei gleicher Geschwindigkeit, die gleiche Güte der Näherung. Damit ist leider gerade das interessante Gebiet — Energie der stoßenden Partikel gleich oder größer (nicht sehr groß) als die Ionisierungsspannung — einer genauen theoretischen Durchrechnung noch unzugänglich. Die für hohe Geschwindigkeiten erhaltene Formel liefert aber schon bemerkenswerte Resultate und wir wollen daher diese hier kurz wiedergeben.

Bethe (14), der die Theorie am vollkommensten ausgearbeitet hat, gibt die Ionisationsausbeute in folgender Form an. Er berechnet die Häufigkeit desjenigen Vorganges, bei dem das stoßende Teilchen eine Impulsänderung $M(v-v')$ erleidet und das Atomelektron eine kinetische Energie

$$E_k = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} k^2$$

nach dem Stoß besitzt. Dabei ist wie man sieht, k gleich dem $\frac{2\pi}{h}$ fachen des Impulses des Atomelektrons nach dem Stoß. v und v' sind die relativen Geschwindigkeiten der Partikel und des Atoms vor und nach dem Stoß,

$$M = \frac{m_s m_A}{m_s + m_A}$$

die reduzierte Masse. Also ist Mv bzw. Mv' der auf das mit dem Schwerpunkt mitbewegte System bezogene Impuls der Partikel. Bezeichnet man mit q das $\frac{2\pi}{h}$ fache der Impulsdifferenz vor und nach dem Stoß, also $q = \frac{2\pi}{h} M(v-v')$, so ist q durch den Anfangsimpuls, durch die der Bewegung entzogene Energie $\Delta E = -E_0 + E_k$ ($-E_0$ = Ionisierungsspannung des Atoms) und durch den Streuwinkel ϑ der einfallenden Partikel gegeben, also

$$q^2 = \frac{8\pi^2}{\hbar^2} M\left\{(Mv^2 - \Delta E) - \sqrt{Mv^2(Mv^2 - 2\Delta E)}\cos\delta\right\} \quad (4)$$

Die Wahrscheinlichkeit, bzw. der Wirkungsquerschnitt für einen Elementarprozeß bei dem q zwischen q und $q + dq$ liegt der Anfangsimpuls Mv ist, und die Energie E_k auf das Elektron übertragen wird, ist

$$d\Phi_k(q) = \frac{2\hbar^2}{\pi M^2 v^2 a^2}\left(\frac{M}{m_e} z\right)^2 \frac{dq}{q^3} |\varepsilon_k|^2 \quad (5)$$

z = Kernladungszahl,
a = Radius des Wasserstoffatoms,

$|\varepsilon_k|^2$ ist eine Summe von Matrixelementen von der Form

$$\left|\sum_j \int e^{2\pi i (q\mathfrak{r}_j)}\, \Psi_0\, \overline{\Psi}_k\,(\mathfrak{r}_j)\, d\tau\right|^2,$$

wobei die Summation j über die verschiedenen Elektronen des Atoms zu nehmen ist, und ψ_0 die Eigenfunktion des Atoms im Normalzustand ist, $\overline{\psi}_k$ die Eigenfunktion des kontinuierlichen Spektrums, bei der das Atomelektron die kinetische Energie E_k besitzt. Die Abhängigkeit vom Ablenkungswinkel der stoßenden Partikel ist in q enthalten; denn bei festem Mv und E_k hängt q nur noch von ϑ ab. Will man also die gesamte Ausbeute an Elektronen bestimmter Energie erhalten, so muß man (5) über q integrieren von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \pi$.

Dabei kann man q^2 in erster Näherung wenn $\Delta E \ll \frac{Mv^2}{2}$ folgendermaßen schreiben

$$q^2 = \frac{8\pi^2}{h^2} M\left\{(Mv^2 - \Delta E)(1-\cos\delta) + \frac{(\Delta E)^2}{2Mv^2}\cos\delta\right\} \quad (6)$$

Wegen des Faktors $\frac{1}{q^2}$ in (5) ist der Wirkungsquerschnitt für Stöße mit kleinem q, d. h. für kleine Ablenkung sehr viel größer als für große Ablenkung. Praktisch wird sogar der größte Teil der Ionisierung überhaupt durch diese Stöße kleinster Ablenkung bewirkt. Für diese Stöße vereinfacht sich Formel (5) zu

$$d\Phi_k(q) = \frac{2\hbar^2}{m_e^2 v^2}\frac{z^2}{a^2}\,|x_{0k}|^2\,\frac{dq}{q}, \quad (7)$$

wobei $|x_{0k}|^2$ eine Summe von Matrixelementen von der Form

$$\int \sum_j x_j\, \Psi_0\, \Psi_k'(\mathfrak{r}_j)\, d\tau$$

ist.

Da die optische Übergangswahrscheinlichkeit ebenfalls proportional $|x_{0k}|^2$ ist, so ergibt sich also die gesamte Ionisierung durch schnelle Elektronen als ungefähr proportional der optischen Übergangswahrscheinlichkeit. Ist insbesondere mit der Ionisierung noch eine Anregung eines anderen Niveaus (Kernschwingung oder Anregung eines zweiten Elektrons) verbunden, so müßten sich die Anregungswahrscheinlichkeiten dieser verschiedenen Ionisierungen wie die optischen Anregungswahrscheinlichkeiten verhalten. Die bisherigen Resultate sind allgemein für beliebige Atome gültig.

Spezialisierung auf Wasserstoffatome.

Für Wasserstoffatome ergibt sich speziell

$$|x_{0k}|^2 = \frac{2^8}{3}\,\frac{a^6 k}{(a^2+k^2)^5}\,\frac{e^{-4\frac{a}{k}\operatorname{arctg}\frac{k}{a}}}{1-e^{-2\pi\frac{a}{k}}}, \qquad \left(a = \frac{1}{a}\right) \quad (8)$$

Aus dieser Formel ergibt sich, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit für Prozesse, bei denen das Atomelektron nur sehr wenig kinetische Energie empfängt, bei weitem überwiegt. k ist dabei durch die Gleichung

$$E_k = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\, k^2$$

definiert. Die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Ionisierung durch Elektronenstoß das Atomelektron das vierfache der Ionisierungsenergie als kinetische Energie mitbekommt, ist schon tausendmal kleiner als die Wahrscheinlichkeit für die Ionisierung mit der Geschwindigkeit Null. Erleiden die Stoßpartikel eine größere Ablenkung und findet Ionisierung statt, so nimmt das Atomelektron dabei allerdings im allgemeinen einen erheblichen Betrag an kinetischer Energie auf. Es sind diese Prozesse aber überhaupt relativ selten.

Die gesamte Zahl der primär gebildeten Ionen ergibt sich aus (5) durch Integration über q bezw. ϑ und über k. Man erhält

$$\Phi_i = 0{,}285\,\frac{2\pi e^4 z^2}{Rh\, m_e v^2}\ln\frac{2mv^2}{0{,}048\,Rh}. \quad (9)$$

Dieses Resultat gilt für Stoßpartikel beliebiger Massen, wenn nur die Geschwindigkeit v erheblich größer ist als die Geschwindigkeit des Elektrons in seiner Bohrschen Bahn. R ist die Rydberg-Konstante, also Rh ist gleich der Ionisierungsenergie des H-Atoms. Drückt man nun $m_e v^2$ in Einheiten von Rh aus, also $\frac{m_e v^2}{2} = xRh$ und bedenkt man, das $Rh = \frac{e^2}{2a}$, so erhält man

$$\Phi_i = 1{,}14\,\frac{z^2}{x}\,\pi a^2 \ln\frac{2m_e v^2}{0{,}048\,Rh}.$$

Um den logarithmischen Faktor und um den Faktor $\frac{z^2}{x}$ ist also der Wirkungsquerschnitt kleiner als πa^2 — der gaskinetische Querschnitt des H-Atoms.

Anwendung auf Atome mit mehreren Elektronen.

Für kompliziertere Atome mit mehreren Schalen läßt sich der Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung der (n, l) Schale unter Benutzung wasserstoffähnlicher Eigenfunktion ungefähr angeben (aus (7) berechnet)

$$\Phi_i^{nl} = \frac{2\pi e^2 z^2}{m_e v^2}\,\frac{c_{nl} Z_{nl}}{-E_{nl}}\ln\frac{2mv^2}{C_{nl}}. \quad (10)$$

Z_{nl} ist die Elektronenanzahl in der (n, l) Schale. E_{nl} die Ablösungsarbeit eines Elektrons

aus der nl-Schale C_{nl} ist ungefähr gleich $-E_{nl}$; c_{nl} ist eine Konstante, die für die verschiedenen Schalen etwa zwischen 0,3 und 0,05 liegt, ihre Werte sind für die verschiedenen Schalen

$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$
0,28	0,21	0,13	0,17	0,14	0,07	0,15	0,13	0,09	0,04

Schalen mit größerem Azimutalquant sind also immer etwas schwerer anregbar als solche mit kleinem Azimutalquant. Im übrigen ist die Ionisierung in den verschiedenen Schalen umgekehrt proportional der Ablösungsarbeit und umgekehrt proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit der stoßenden Partikel. Die auf S. 522 entwickelte klassische Theorie würde für den entsprechenden Wirkungsquerschnitt liefern

$$\frac{2\pi e^4 z^2}{m_e v^2} \cdot \frac{Z_{nl}}{-E_{nl}},$$

also ähnlich dem quantenmechanischen Ausdruck aber ohne das logarithmische Glied und ohne den Faktor c_{nl}. Eine Prüfung dieser Formeln an Versuchen von Wisshak (168) über die Anregung der k_α-Linie in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, ergibt für diese Abhängigkeit eher eine Übereinstimmung mit der klassischen Formel als mit der quantenmechanischen Formel (s. S. 524). Man darf dabei aber nicht vergessen, daß diese Messungen im Gebiet etwas oberhalb der Ionisierungsspannung gemacht sind, also in einem Gebiet, in dem diese Formeln sicher noch nicht streng gelten.

Wir haben im Vorausgegangenen die Theorie der Ionisierung so verhältnismäßig ausführlich gebracht, weil es das einzige Quantitative ist, was man z. Zt. über diesen Gegenstand theoretisch auszusagen vermag. Es ergibt sich also, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit für schnelle Partikel ungefähr proportional der optischen Übergangswahrscheinlichkeit und umgekehrt proportional v^2 ist, und daß die Prozesse überwiegen, bei denen die Atomelektronen nur kleine Geschwindigkeit bekommen. Die Theorie ist nur gültig für große Geschwindigkeit und für geladene Teilchen. Ist das Stoßteilchen ein Ion, so ist die Wirkung der Elektronenhülle des Ions noch nicht berücksichtigt.

Es ist noch zu bemerken, daß die Theorie beim Elektronenstoß die Tatsache unberücksichtigt läßt, daß stoßende Partikel und Atomelektronen gleicher Art sind. Die Berücksichtigung dieses Effektes würde bewirken, daß die Ausbeuten an Ionisierungsprozessen, bei denen Atomelektronen mit hoher Geschwindigkeit entstehen, wohl etwas geringer werden. Für das Gebiet in der Nähe der Ionisationsspannung existiert zur Zeit noch kein befriedigender Ansatz[1]).

Wir werden nun im Verlauf der folgenden Darstellung der einzelnen bekannten Elementarprozesse auch auf Ionisationsvorgänge anderer Art stoßen, Umladung usw. Da es sich aber dabei nur um spezielle Versuchsgruppen handelt, wollen wir auf ihre Theorie erst bei der Besprechung dieser Prozesse selbst näher eingehen.

Bevor wir die Ionisationsprozesse im einzelnen besprechen, wollen wir kurz auf die experimentellen Methoden eingehen, mit denen man den Ionisationsvorgang hauptsächlich untersucht.

II. Teil: Elektronenstoß.

1. Experimentelle Methoden.

Es gibt vor allem zwei verschiedene experimentelle Methoden, mit denen man die durch Elektronenstoß primär hervorgerufene Ionisierung studiert. Die ursprüngliche Elektronenstoßmethode von Franck, Hertz, Lenard, Foote und Mohler beschränkt sich auf die Feststellung, daß bei einer bestimmten Elektronengeschwindigkeit in einem bestimmten Gase Ionisierung einsetzt. Die zweite Methode verbindet mit der soeben beschriebenen Anordnung noch ein Massenspektrograph. Sie hat also den Vorteil, in jedem Falle festzustellen, welche Ionenarten bei der Ionisation entstehen. Wir werden in diesem Bericht hauptsächlich die massenspektroskopische Untersuchungsmethode beschreiben. Die gewöhnliche Elektronenstoßmethode wollen wir dagegen als bekannt voraussetzen und verweisen auf die ausführliche Darstellung von Franck und Jordan (1). Wir werden hier lediglich die bemerkenswerten Verbesserungen, die diese Methode in der letzten Zeit erfahren hat, erwähnen.

Die massenspektrographische Methode.

Die massenspektroskopische Methode ist zuerst von Dempster (21) angegeben und von verschiedenen Forschern ausgebildet[2]). Obwohl sie oft genug ausführlich beschrieben wurde, geben wir hier eine kurze Beschreibung eines Massenspektrographen in der Form, die wir für einige unserer Untersuchungen verwendet haben. Auf die Einzelheiten dieser Apparatur werden wir an entsprechender Stelle noch ausführlicher zurückkommen.

Die Apparatur ist in Fig. 1 schematisch angegeben. Die Elektronen aus einer Glühkathode

1) Anmerkung bei der Korrektur: Über einen Versuch, dieses Gebiet theoretisch zu behandeln, siehe Stückelberg und Morse, Ann. d. Phys. **9**, 579, 1931.

2) Nähere Angaben in den Arbeiten (26a, 52, 56, 60, 61, 63, 66, 67, 68, 72).

(GK) (eine Äquipotentialkathode ist für viele Untersuchungen vorteilhaft) werden mit Hilfe von zwei Netzen N_1 und N_2 auf die gewünschte Energie (Spannung V_1) beschleunigt und kommen in den Ionisierungsraum JR hinein., wo sie mit Gasatomen zusammentreffen[1]). Die gebildeten Ionen werden durch ein schwaches Feld V_2 zur Platte P beschleunigt, treten durch den Spalt S_1

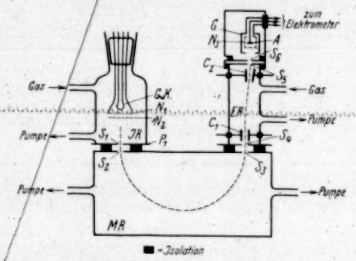


Fig. 1. Massenspektrograph.

und werden sodann zwischen S_1 und S_2 durch das Potential V_3 stärker beschleunigt ($V_3 \gg V_2$) und treten schließlich durch den zweiten Spalt S_2 in den Raum MR hinein, wo sie durch ein kräftiges Magnetfeld H (dessen Kraftlinien senkrecht zur Zeichnungsebene stehen) kreisförmig abgelenkt werden. Der Krümmungsradius ϱ ihrer Bahn ist gleich

$$\varrho = c \sqrt{\frac{m}{e}} \frac{\sqrt{2 V_2}}{H}. \qquad (11)$$

Sehr enge Spalte und mehrere Pumpen, die die einzelnen Räume getrennt abzupumpen gestatten,

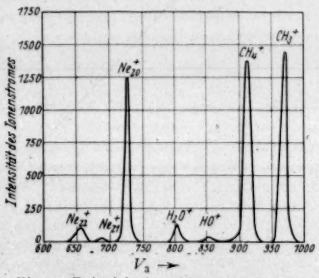


Fig. 2. Beispiel eines Massenspektrums (nach Hogness und Kvalnes).

ermöglichen es, die Druckverhältnisse in den verschiedenen Räumen unabhängig voneinander zu variieren. Nach dem Passieren des Magnetfeldes tritt der Ionenstrahl (punktiert gezeichnet) in einen weiteren Raum ER (Elektrometerraum) und gelangt schließlich zum Auffänger. Im Elektrometerraum sind verschiedene Hilfselektroden zur weiteren Ablenkung des Ionenstrahles angebracht, deren Bedeutung wir später erklären. Bei der gewöhnlichen Messung treffen die Ionen auf eine kleine Platte A (Auffänger), die sich in einem Faraday-Käfig G befindet. Die Abhängigkeit der Ionenintensität von der Spannung V_3 zwischen S_1 und S_2 oder von der magnetischen Feldstärke H bezeichnet man als Massenspektrum. Ionen mit verschiedenem m/e Wert kommen bei verschiedenem Magnetfeld bzw. verschiedenem elektrischem Felde V_3 auf den Auffänger. Aus dem Beispiel der Fig. 2 ist dies ohne weiteres ersichtlich.

Die elektronenbeschleunigende Spannung (V_1), bei welcher ein bestimmtes Maximum des Ionenstroms zum erstenmal erscheint, ist im allgemeinen eben die gesuchte Ionisationsspannung für das entsprechende Ion. Die Abhängigkeit der Ionenintensität von der Spannung V_1 wird

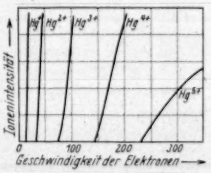


Fig. 3. Beispiel von Ionisierungsfunktionen (nach Bleakney).

als Ionisierungsfunktion bezeichnet (in der Fig. 3 sind einige solche Funktionen eingetragen).

Eine andere Form des Massenspektrographen ist von Bleakney (22) ausgearbeitet und er selbst hat mit ihr eine Untersuchungsreihe ausgeführt. Die Apparatur ist in der Fig. 4 dargestellt. Der

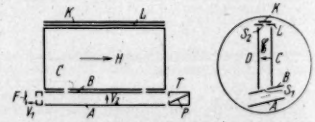


Fig. 4. Massenspektrograph nach Bleakney (22).

wesentliche Unterschied gegenüber den üblichen Massenspektrographen ist der, daß der Elektronenstrom senkrecht zum Ionenstrom fliegt und von einem longitudinalen Magnetfeld H in einem engen Strahl zusammengehalten wird. Die Ionen werden durch ein kleines Potential V_2 aus dem Wege des Elektronenstrahls herausgezogen und treten durch einen Spalt in einen Raum ein, in dem (senkrecht zum Magnetfeld) ein weiteres elek-

1) Eine etwas andere Form des Ionisierungsraumes hat Smyth gewählt (67).

trisches Feld (Feldstärke $\mathfrak{E}$) liegt. Unter dem Einfluß dieses elektrischen Feldes und des Magnetfeldes H beschreiben die Ionen eine komplizierte Bahn. Sie werden aber, nachdem sie durch den Spalt S_1 gelangt sind, gerade dann auch durch S_2 hindurchtreten, wenn die Kraft $\frac{e}{c}[v\,\mathfrak{H}]$, ($v$-Geschwindigkeit der Ionen) die das Magnetfeld auf die Ionen ausübt, gerade durch die elektrische Kraft kompensiert wird. Da bei bestimmter Ionenbeschleunigung V_2

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m} V_2}$$

ist, hängt das elektrische Feld, das die Ionen durch S_2 hindurchtreten läßt, von dem $\frac{e}{m}$-Werte der Ionen ab, also

$$\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{H}\sqrt{2}}{c} \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot \sqrt{V_2}$$

Die Kurve, die den Ionenstrom als Funktion des elektrischen Feldes darstellt, wird in üblicher Weise als Massenspektrum ausgewertet. In dieser Anordnung ist eine Reihe störender Prozesse von vornherein eliminiert. Vor allem ist hier das oft sehr störende Zusammenstoßen der Elektronen mit den Metallwänden vermieden. Es ist auch möglich, mit sehr kleinen Drucken zu arbeiten, so daß auch im Gasraume keine sekundären Prozesse, vor allem keine selektiven Umladungen, die Resultate merklich beeinflussen können. Auch hat diese Apparatur den Vorteil einer sehr großen Ionenintensität.

Eine andere Methode, etwas über den Ionisationsvorgang zu erfahren, besteht darin, die

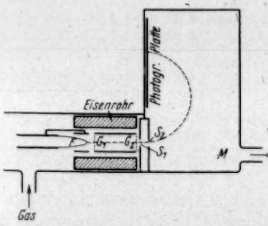


Fig. 5. Apparatur zur Messung der Geschwindigkeitsverluste von Elektronen nach Whiddington und Jones (115). Das Magnetfeld in M ist senkrecht zur Zeichnungsebene gerichtet.

Geschwindigkeitsverluste, die die Elektronen bei ihren unelastischen Zusammenstößen erleiden, direkt zu messen. Zu diesem Zwecke wird der durch Zusammenstöße inhomogen gewordene Elektronen-Strahl magnetisch oder elektrisch spektroskopiert. Diese Methode ist in der letzten Zeit von verschiedenen Autoren benutzt worden (z. B. 115, 120). Ein Beispiel des dazu benutzten Apparates ist in Fig. 5 gegeben (s. S. 526). Eine weitere Methode die Ionisationsspannung zu messen, die auf der Diffusion von Ionen beruht, verwendet Bartels (23, 24). Eine Methode durch selektive Ionenumladungen die Ionisierungsspannungen der chemisch unbekannten oder experimentell schwer zugänglichen Moleküle annähernd zu bestimmen, ist von Kallmann und Rosen (26) angegeben worden.

Schließlich sei an dieser Stelle noch eine neuartige Form eines Massenspektrographen erwähnt, die von Bartky und Dempster (25) vorgeschlagen ist und die nach ihren Rechnungen eine schärfere Fokusierung des Ionenstrahls erlaubt, als die kreisförmige Ablenkung der üblichen Spektrographen. Die Methode besteht darin, die Ionen in einem radialen elektrischen und einem transversalen magnetischen Felde laufen zu lassen. Es ist uns nicht bekannt, ob mit einer solchen Anordnung schon experimentiert worden ist.

2. Experimentelle Ergebnisse.

a) Einfache Atomionisation.

Wir kommen nunmehr zu den einzelnen Ionisationsprozessen selber. Der einfachste Prozeß der Ionisierung besteht darin, daß ein Elektron auf ein Atom trifft und dabei ein weiteres Elektron aus dem Atomverband herauslöst. Das losgelöste Elektron wird im allgemeinen (s. S. 524) nicht sehr große Beträge an kinetischer Energie aufnehmen. Diejenige kleinste Energie des Stoßelektrons, bei der zum erstenmal Ionisierung eintritt, ist praktisch, wenigstens in einatomigen Gasen (s. S. 529), gleich der Ionisierungsspannung des untersuchten Gases. Dabei wird angenommen, daß es sich hierbei immer um die Loslösung des lockerst gebundenen Elektrons handelt (vgl. S. 538). Auf diesem einfachsten Prozeß beruhen die meisten elementaren Ionisationsvorgänge. Bei der Messung macht sich dieses Einsetzen der Ionisierung in einem plötzlichen, bei einer bestimmten Elektronenenergie steil ansteigenden Ionenstrome bemerkbar. Die Ionisierungskurve — d. h. die Kurve, die die Ionenintensität in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit angibt — steigt zunächst sehr steil an, flacht sich allmählich ab, erreicht ein Maximum (etwa 100 Volt oberhalb der Ionisierungsspannung) und fällt dann ganz langsam ab. Die Schärfe, mit der das Einsetzen der Ionisierung definiert ist, hängt von verschiedenen Umständen ab. Bei atomaren Gasen, wo das Ansteigen der Ionisierung am schärfsten ausgeprägt ist, beträgt die Genauigkeit, mit der das

Tabelle I.

Ionisierungsspannung der Atome[1]).

Ordn. Z.	Element	I-Sp.	Ordn. Z.	Element	I-Sp.	Ordn. Z.	Element	I-Sp.	Ordn. Z.	Element	I-Sp.
1	*H*	13,53*	21	*Sc*	6,57	41	*Nb*				
2	*He*	24,47*	22	*Ti*	6,81	42	*Mo*	7,35	62	*Sm*	(6,55)
3	*Li*	5,37*	23	*V*	6,76	43	*Ma*		64	*Gd*	(6,05)
4	*Be*	9,50	24	*Cr*	6,74	44	*Ru*	(7,5)	65	*Tb*	(6,74)
5	*B*	8,33	25	*Mn*	7,40	45	*Rh*	(7,7)	66	*Dy*	(6,82)
6	*C*	11,22	26	*Fe*	7,83	46	*Pd*	(8,3)	70	*Yb*	(7,06)
7	*N*	14,48	27	*Co*	7,81	47	*Ag*	7,54*	78	*Pt*	8,9
8	*O*	13,56	28	*Ni*	7,61	48	*Cd*	8,95*	79	*Au*	9,19
9	*F*	18,6	29	*Cu*	7,69*	49	*In*	5,76	80	*Hg*	10,39*
10	*Ne*	21,47*	30	*Zn*	9,35*	50	*Sn*	7,37	81	*Tl*	6,08*
11	*Na*	5,12*	31	*Ga*	5,97	51	*Sb*	8,35*	82	*Pb*	7,38
12	*Mg*	7,61	32	*Ge*	7,85	52	*Te*		83	*Bi*	7,25*
13	*Al*	5,95	33	*As*	9,96*	53	*J*	10,4	86	*Em*	10,69
14	*Si*	8,12	34	*Se*	(9,5)*	54	*X*	12,08*	88	*Ra*	(5,4)
15	*P*	10,3	35	*Br*	11,8	55	*Cs*	3,88*			
16	*S*	10,31*	36	*Kr*	13,94*	56	*Ba*	5,19			
17	*Cl*	12,96	37	*Rb*	4,16*	57	*La*	5,5			
18	*Ar*	15,68*	38	*Sr*	5,67	58	*Ce*	(6,91)			
19	*K*	4,32*	39	*Y*	6,5	59	*Pr*	(5,76)			
20	*Ca*	6,09*	40	*Zr*	(6)	60	*Nd*	(6,31)			

Die in Klammer gesetzten Werte sind unsicher. Die mit * versehenen Werte sind auch nach der Elektronenstoßmethode gewonnen.

Einsetzen des Ionenstromes zu messen ist, etwa $^1/_{10}$ Volt. Sie hängt vor allem von der Homogenität der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen ab.

In der Tab. I haben wir alle bisher bekannten einfachen Ionisierungsspannungen von Atomen eingetragen. Wir müssen aber bemerken, daß die meisten Werte der Tab. I nicht aus direkten Elektronenstoßmessungen erhalten sind, sondern auf spektroskopischem Wege ermittelt wurden[2]). Wir haben diese spektroskopischen Werte eingetragen, da sie genauer sind als die Werte des Elektronenstoßverfahrens. Wir haben in dieser Tabelle diejenigen Werte mit einem Sternchen versehen, die auch durch direkte Elektronenstoßmessung bestätigt sind. Dabei sind diese Messungen an Atomen vielfach mit der alten Stoßanordnung ohne Massenspektrograph ausgeführt worden, da ja bei der Untersuchung einatomiger Gase über die Natur der Ionen kein Zweifel bestehen kann.

Ultraionisationspotentiale.

Außer den in der Tab. I eingetragenen Ionisationsspannungen sind auch — bisher bei *K* und *Hg* — noch andere Ionisationsspannungen nach der gewöhnlichen Elektronenstoßmethode gefunden worden (32) bis (39). D. h., mißt man den Ionenstrom in Abhängigkeit von der Elektronenenergie, so findet man bei einer bestimmten Energie das Einsetzen der Ionisation. Diese Energie stimmt mit den spektroskopisch bekannten Ionisationsspannungen überein. Man findet aber etwas oberhalb dieser Elektronenenergie noch weitere Unstetigkeitsstellen in der Ionisationskurve. Diese möchte man nach den Erfahrungen des Elektronenstoßverfahrens als höhere Ionisationsstufen deuten (Ultraionisationspotentiale). Man möchte zunächst diese Knickpunkte in der Ionisationskurve mit einer Anregung des Atomions in Verbindung bringen. Da diese Anregungsstufen des Ions im wesentlichen bekannt sind, kann man feststellen, daß die Knicke mit bekannten Erregungsstufen nicht zusammenfallen. In einer großen Anzahl von Arbeiten sind diese Ionisationspotentiale gefunden worden. Lawrence (32) hat zu diesem Zwecke eine besondere Elektronenstoßmethode ausgebildet, bei der die Elektronen, bevor sie ionisieren, in einem Magnetfeld spektroskopiert werden und somit nur Elektronen relativ einheitlicher Geschwindigkeit in den Ionisationsraum gelangen. Die Lawrenceschen Resultate sind in neuester Zeit von Morris (33) und vielen anderen Autoren (34, 35, 36) bestätigt und ergänzt worden. Alle bisher in *Hg* gefundenen Ultraionisationspotentiale sind in Tab. II wiedergegeben. Eine Deutung dieser Potentiale ist bisher nicht gelungen. Haupt (37) und v. Hippel (9) vermuten, daß es sich um An-

1) Im wesentlichen nach (28). Die Ergänzung der dortigen Tab. 1, die uns in liebenswürdiger Weise von Herrn E. Thilo zur Verfügung gestellt würde, entspricht dem Stand von April 1931. Lit. s. (28—31).

2) Die spektroskopischen Werte sind mit wenigen Ausnahmen durch Extrapolation sehr genau bekannter Spektralterme bis zur Seriengrenze bestimmt, es sind also oft nicht unmittelbar gemessene Werte. Ihre Genauigkeit hängt von der Richtigkeit der Zuordnung der Spektralterme ab.

Tabelle II.

Ultraionisationspotentiale in Hg (32—39) (Ionisationspotential des Hg = 10,4 V).

Smith[1])	10,60	10,76	10,88	11,06	11,27	11,40	11,55	11,70	11,78	11,92	12,06	12,17	12,28	12,77	
Nielsen u. Potter	10,66			11,00		11,41		11,72			12,06		12,40	12,80	13,25
Hughes u. Atta	10,62		10,88		11,28	11,40			11,77			12,16	12,46		
Morris	10,65				11,34				11,78						
Lawrence	10,60				11,29			11,70			12,06				
Haupt											12,3		12,45	12,85	13,2

regung von metastabilen Atomen handelt. Es ist auch die Möglichkeit diskutiert worden, daß die Ultraionisationspotentiale von der Molekülionisation herrühren. Dem steht entgegen, daß die Molekülkonzentration bei diesen Versuchen offenbar gering war, während die Knicke relativ ausgeprägt sind. Außerdem hat die Temperaturerhöhung keinen Einfluß auf die Schärfe der Knicke. Es ist bemerkenswert, daß bei der Ionisation durch Licht scheinbar analoge Unstetigkeiten in der Ionisationskurve gefunden wurden (39).

In K wurde ein Knick in der Ionisationskurve etwa 1 Volt oberhalb der Ionisierungsspannung gefunden (38).

b) Einfache Ionisierung von Molekülen.

Wir wollen nunmehr den Prozeß der Ionisation von Molekülen besprechen. Die Ionisierungsspannungen von Molekülen sind in Tab. III wiedergegeben. Den angegebenen Werten liegen Elektronenstoßmessungen zugrunde, da nur wenige spektroskopischen Daten vorliegen. Die Genauigkeit der Werte der Tabelle III ist dementsprechend geringer; es kommt hinzu, daß das Einsetzen der Ionisierung bei Molekülen noch aus folgenden Gründen weniger genau festzustellen ist als bei Atomen. Als Ionisierungsenergie eines Moleküls bezeichnet man nämlich diejenige Energie, die notwendig ist, um aus einem unangeregten Molekül ein Elektron mit der Geschwindigkeit Null ins Unendliche zu bringen. Dabei soll das zurückbleibende Molekülion ebenfalls unangeregt bleiben. Die eine Schwierigkeit bei der Feststellung der Ionisierungsspannung der Moleküle liegt nun darin, daß die mit Elektronen bombardierten Moleküle infolge der Wärmebewegung schon angeregt sind (Rotations- und Schwingungsenergie). Bei Zimmertemperatur ist die Anregung gering. (Es haben rund nur 1 Proz. aller Moleküle eine zusätzliche Energie von etwa $^2/_{10}$ Volt.) Man darf aber nicht übersehen, daß infolge der Nähe des heißen Glühdrahts unter Umständen angeregte Moleküle die einer höheren Temperatur entsprechen, in den Stoßraum gelangen können.

Die zweite viel wesentlichere Schwierigkeit besteht darin, daß man von den Molekülen gar nicht weiß, ob der Ionisationsprozeß in der bloßen Auslösung eines Elektrons besteht. Es ist durchaus denkbar, daß mit der Ionisierung gleichzeitig eine Anregung (Kernschwingung und Rotation) des Molekülions mit merkbarer Wahrscheinlichkeit verbunden ist. In diesem Falle würde bei der Ionisation ein angeregtes Molekülion entstehen.

Wenn nun die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Molekülions ohne Kernschwingungsanregung relativ gering ist, aber eine größere Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß beim Elektronenstoß Molekülionen mit Anregung entstehen, so würde also hierdurch das Einsetzen einer starken Ionisierung erst oberhalb der wahren Ionisierungsspannung bedingt sein. Solche Verhältnisse scheinen nun in der Tat unter Umständen vorliegen. So weiß man von der optischen Anregung der Bandenspektren her, daß, wenn von einem bestimmten unteren Zustand aus durch Lichtabsorption ein bestimmter oberer Elektronenzustand angeregt wird, bei diesem elektronenmäßig angeregten Zustand nicht immer die niedrigsten Kernschwingungen sondern oft erst höhere Kernschwingungen angeregt werden. Die Anregungswahrscheinlichkeiten für die untersten Kernschwingungen sind oft sehr gering, für bestimmte Kernschwingungszahlen steigen sie an, um dann wieder abzusinken. Ähnliche Verhältnisse liegen auch dann vor, wenn es sich nicht um Anregung sondern um Loslösung eines Elektrons handelt. Wir haben nun gesehen (s. S. 524), daß wenigstens bei schnellen Elektronen die Ionisierungswahrscheinlichkeit durch entsprechende optische Übergangswahrscheinlichkeit annähernd bestimmt ist (s. S. 524, Gl. (7)). Man möchte also vermuten, und kann dies auch theoretisch begründen, daß bei der Ionisierung durch langsame Elektronen ähnliche Verhältnisse vorliegen. Man muß also durchaus darauf gefaßt sein, Fälle zu finden, bei denen die Wahrscheinlichkeit einer Ionisierung mit Kernschwingungsanregung erheblich größer ist als

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In der inzwischen erschienenen ausführlichen Arbeit von Smith (36) sind noch mehrere neue Ultraionisationspotentiale angegeben, die nicht mehr in die Tabelle aufgenommen werden konnten. Ihre Werte sind: 12; 12,40; 13,55; 18,20; 19,36; 20,40 und 29,50 Volt (der letzte entspricht vielleicht der Bildung von Hg^{++})

Tabelle III.
Ionisierungsspannung der Moleküle. Lit. s. (50)

Molekül	Ion.-Spannung.	
H_2[1]	15,4 ± 0,1	Nach Bleakney und Tate (45). Massenspektr. Methode.
	15,9	Mittel aus älteren Mess. nach d. Elektronenstoßmethode.
	15,38	Berechnet.
N_2[2]	16,1	Mittel aus d. Mess. nach d. Elektronenstoßmethode.
	15,8	Berechnet aus spektroskopischen Daten.
Cs_2[3]	3,17	Berechnet aus spektroskopischen Daten.

O_2	13	CO	14,3	CN	14 ± 2	C_5H_{10}	(10)
C_2	12 ± 2	NO	9,3	$(CN)_2$	13,5	$CHCl_3$	(11,5)
J_2	9,4	CO_2	14,3	CH_4	14,4	$C_4H_{10}O$	(13,6)
Br_2	(12,8)	NO_2	11,0	C_2H_2	12,3		
Cl_2	(13,2)	N_2O	12,9	C_2H_4	12,2		
HCl	13,8	H_2O	13,2	C_2H_6	12,8		
HBr	(13,2)	H_2S	10,4	C_6H_6	9,6		
HJ	(12,8)	NH_3	11,1	C_7H_8	(8,5)		
		HCN	14,8				

die Wahrscheinlichkeit einer Ionisierung ohne Kernschwingungsanregung.

Die einleuchtende Erklärung für diese Verhältnisse ist von Franck (40) und Condon (41) gegeben; sie beruht im wesentlichen auf der Erkenntnis, daß der Elektronenstoßprozeß ein so schneller Prozeß ist, daß während seines Verlaufs sich die gegenseitige Lage der Kerne nur wenig ändert. Welches Kernschwingungsbereich angeregt wird, hängt dann vor allem von der Verschiedenheit des Gleichgewichtabstandes der Kerne im normalen und im angeregten Zustand und vom Kraftgesetz ab, mit dem die Kerne im Normalzustand und im Ionenzustand um ihre Ruhelage schwingen.

Die im unteren Teil der Tab. III eingetragenen nicht eingeklammerten Ionisierungsspannungen sind nun jene Werte, die nach dem massenspektroskopischen Verfahren direkt ermittelt sind; es sind also diejenigen Elektronenenergien angegeben worden, bei der zum ersten Male im Massenspektrograph Molekülionen der genannten Art auftreten. Die angegebenen Zahlen geben also die wahre Ionisierungsspannung plus einer eventuellen, unbekannten Kernschwingungsanregung an.

Die in Klammern gesetzten Werte der Tab. III sind ohne Massenspektrograph ermittelt. Man vermutet, daß ihnen eine Molekülionisation entspricht.

Bestimmung der wahren Ionisierungsspannung.

Es gibt einige Fälle, in denen man entscheiden kann, ob man beim Elektronenstoß eine wahre Ionisierungsspannung mißt oder eine Ionisierungsspannung plus Kernschwingungsanregung. Beim Wasserstoff kann man nämlich die wahre Ionisierungsspannung auf theoretischem und spektroskopischem Wege genau bestimmen. Burrau (42) hat nach der Wellenmechanik für die Ionisierungsspannung den Wert 15,12 berechnet, Horowitz und Finkelstein (43) finden den etwas höheren Wert—15,62 Volt, doch ist dieser Wert nur als obere Grenze zu betrachten. Auf Grund der optisch bekannten und mit ziemlicher Sicherheit eingeordneten Molekülterme und unter Voraussetzung der Gültigkeit einer Rydberg-Formel, berechnen Richardson und Davidson (44) den wohl zur Zeit genauesten Wert 15,235 bzw. 15,381 je nachdem ob man die Nullpunktsenergie mitrechnet oder nicht. In der gewöhnlichen Stoßanordnung und auch in der massenspektrographischen Anordnung haben alle Autoren eine experimentelle Ionisierungsspannung ungefähr bei 16 Volt gefunden. Lediglich Bleakney und Tate (45) finden in ihrem neuartigen Massenspektrographen eine Ionenbildung, die schon bei 15,4 Volt beginnt. Alle diese Versuche scheinen dafür zu sprechen, daß bei der Bildung von Wasserstoffmolekülionen einige Kernschwingungsquanten mit erheblicher Wahrscheinlichkeit angeregt werden. Nach den Bleakneyschen Resultaten scheint aber auch die Ionisierung ohne Kernschwingungsanregung eine merkbare Wahrscheinlichkeit zu haben, während man nach den früheren Versuchen ihr nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit zusprach. Bei anderen Gasen kennt man die theoretische Ionisierungsenergie nicht. Auch kann man sie nicht spektroskopisch extrapolieren. Trotzdem kann man in einigen Fällen die wahre Ionisierungsspannung ziemlich genau angeben. Bei denjenigen Gasen nämlich, bei denen man die Bandenspektren der Molekülionen kennt, — und zwar die Bandensysteme, die auf einer Kombination eines elektronenmäßig angeregten Molekülions mit dem Normalzustand des Molekülions beruhen — kann man die wahre Ionisierungsspannung auf folgende

1) Siehe weiter unten.
2) Siehe S. 531.
3) Siehe (48) und (49).

Weise ermitteln. Man regt diese Bandensysteme durch Elektronenstoß an. Es ergibt sich dabei daß die Banden des Molekülions in einem Akt durch Elektronenstoß erregt werden, d. h. es wird durch Elektronenstoß ein Molkülion gebildet und dieses Molekülion gleichzeitig elektronenmäßig angeregt. (Wegen solcher Anregungen siehe den nächsten Abschnitt.)

Beobachtet man nun diese Bandensysteme bei Elektronenstoßanregung im Fluoreszenzlicht, und stellt fest, bei welcher Elektronenenergie zum ersten Male eine bestimmte Gruppe des Systems, die von einem bestimmten elektronenmäßig angeregten Zustand und einem bestimmten Kernschwingungszustand ausgeht, erregt wird, so kennt man die Anregungsenergie des Ausgangsniveaus dieser Gruppe vom Grundzustand des normalen Moleküls aus. Da man andererseits wegen der genauen Kenntnis des Bandensystems auch die Anregungsenergie dieses Niveaus vom Normalzustand des Molekülions (Molekülion ohne Kernschwingung) kennt, so kann man durch Substraktion dieser beiden Anregungsenergien die wahre Ionisierungsenergie ermitteln (46). Dieses Verfahren ist aber nur dann ausführbar, wenn man das Termsystem des Molekülions genügend genau kennt. Dies ist bei den Molekülionen von Stickstoff der Fall und Turner und Samson (47) haben auf oben beschriebene Weise die wahre Ionisierungsenergie des Stickstoffs zu ungefähr 15,8 Volt bestimmt, während bei der gewöhnlichen massenspektroskopischen Methode sich eine Ionisierungsspannung von über 16 Volt ergab.

c) Ionisation mit Anregung.

Wir haben im Vorausgegangenen nur solche Ionisationsprozesse behandelt, bei denen im wesentlichen Molekülionen gebildet wurden, die unangeregt waren oder nur eine relativ kleine Kernschwingungsanregung besaßen. Wir wollen jetzt solche Ionisationsprozesse besprechen, bei denen gerade das wesentliche der Erscheinung in der Gleichzeitigkeit von Ionisation und Anregung beruht. Die mit der Ionisation verbundene Anregung macht sich einmal darin bemerkbar, daß nicht mehr einfache Molekülionen entstehen, sondern in Massenspektrographen Dissoziationsprodukte der Molekülionen beobachtet werden. Weiter macht sich die mit der Ionisation verbundene Anregung in der Aussendung von Licht bemerkbar, welches einem Spektrum angehört, daß von den gebildeten Molekül- bzw. Atomionen herrührt. Bei diesen Prozessen handelt es sich im wesentlichen um eine mit der Ionisation Hand in Hand gehende Anregung fester gebundener Elektronen. Im Grenzfall führt diese Elektronenanregung zur Bildung mehrfach geladener Ionen, die wir weiter unten behandeln werden.

Ionisation und Dissoziation.

Wir behandeln zunächst diejenigen Prozesse, bei denen sich die Anregung der beim Elektronenstoß gebildeten Ionen in dem Auftreten neuer Ionenarten bemerkbar macht. Man hat bei den massenspektrographischen Untersuchungen gefunden, daß, bei allmählicher Steigerung der Spannung der stoßenden Elektronen, zuerst die einfachen Molekül-Ionen des im Stoßraum vorhandenen Gases entstehen. Geht man mit der Elektronenenergie höher, so treten bei bestimmten Elektronenenergien neue Ionen auf, die von einer Dissoziation des Molekülions herrühren. In Tab. IV haben wir in der 2. und 3. Spalte die Entstehungs-

Tabelle IV.

Mit Ionisation verbundener Zerfall von Molekülen[1])

	Krit. Pot.	Elementarprozeß	Energie bei welcher d. Prozeß theoretisch zum ersten mal auftreten kann[2])
H_2	$18{,}0 \pm 0{,}2$	$H_2 \rightarrow H + H^+$	17,9
	26 ± 1	$H_2 \rightarrow H + H^+ +$ kin. En.	27 [3])
	48 ± 2	$H_2 \rightarrow H^+ + H^+ +$ kin. En.	46 [4])
N_2	24	$N_2 \rightarrow N + N^+$	23,5
O_2	19,5	$O_2 \rightarrow O + O^+$	18,5
J_2	$9{,}6 \pm 0{,}5$	$J_2 \rightarrow J + J^+$	
CO	22 ± 1	$CO \rightarrow O + C^+$	21,2
	24 ± 1	$CO \rightarrow C + O^+$	23,5
NO	21	$NO \rightarrow N + O^+$	20,5
	22	$NO \rightarrow N^+ + O$	21,5
CO_2	$19{,}6 \pm 0{,}4$	$CO_2 \rightarrow CO + O^+$	19,3
	$20{,}4 \pm 0{,}7$	$CO_2 \rightarrow CO^+ + O$	20
	$28{,}3 \pm 1{,}5$	$CO_2 \rightarrow C^+ + O + O$	27
NO_2	17,7	$NO_2 \rightarrow NO + O^+$	16,8
	20,8	$NO_2 \rightarrow N^+ + O_2$	18,8
N_2O	16,3	$N_2O \rightarrow N_2 + O^+$	15,5
	15,3	$N_2O \rightarrow NO^+ + N$	14,0
	21,4	$N_2O \rightarrow NO + N^+$	19,1
H_2O	$13 \pm 1{,}5$	$(H_2O \rightarrow HO^+ + H)$ [5])	
H_2S	$16{,}9 \pm 1{,}5$	$(H_2S \rightarrow HS^+ + H)$ [5])	
	$15{,}8 \pm 1{,}5$	$(H_2S \rightarrow S^+ + H_2)$ [5])	
NH_3	$11{,}2 \pm 1{,}5$	Bild. von NH^+	
	$12{,}0 \pm 1{,}5$	Bild. von NH_2^+	
CH_4	15,5	$CH_4 \rightarrow CH_2^+ + H$	
C_2N_2	18	$C_2N_2 \rightarrow CN + CN^+$	
	17	$C_2N_2 \rightarrow C_2^+ + N_2$	
	22,5	$C_2N_2 \rightarrow C^+ + C + N_2$	19,7

1) Lit. s. (51—78).

2) Es lassen sich nur dann die Mindestenergien berechnen, wenn die Ionisierungsspannungen der gebildeten Zerfallsionen bekannt sind (s. S. 528 u. 530).

3) Siehe S. 533.

4) Siehe S. 535.

5) Deutung unsicher.

spannungen solcher Zerfallsionen eingetragen und die Art des Zerfallsprozesses vermerkt. Diese Dissoziationen beruhen darauf, daß bei der Ionisation das Molekülion gleichzeitig entweder nur kernschwingungsmäßig, oder auch elektronenmäßig angeregt wird und zwar unter Umständen so stark, daß es spontan zerfällt, wobei eines der Zerfallsprodukte die Ladung mit sich führt. Es ist auch denkbar, daß bei der Anregung ein energiereiches Molekülion entsteht, welches genug Energie besitzt, um irgendwie zu zerfallen, welches aber trotzdem spontan nicht zerfällt. Es würde sich also dann um die Bildung eines metastabilen energiereichen Molekülions handeln. Man möchte vermuten, daß solche Gebilde unter Umständen beim Zusammenstoß mit anderen Molekülen (oder mit der Wand) zerfallen oder mit ihnen chemisch reagieren. Dann würde also der Zerfall bzw. die Bildung neuer Ionenarten erst durch einen sekundären Prozeß bedingt sein. Ob der Prozeß, der zur Bildung von Zerfallsionen führt, sekundärer oder primärer Natur ist, läßt sich folgendermaßen entscheiden. Ist der Prozeß primärer Natur, so ist das Intensitätsverhältnis Zerfallsion: primäres Molekülion unabhängig vom Gasdruck im Ionisationsraum. Beruht aber die Bildung irgend eines Ions auf einem sekundären Prozeß, so wird die relative Intensität dieses Ions mit dem Druck ansteigen; denn bei verschwindendem Druck vermindert sich die Häufigkeit von Zusammenstößen und somit sinkt die Intensität des Ions, welches durch einen sekundären Prozeß gebildet wird. Es scheint so, als ob alle Zerfallsionen, die in Tab. IV aufgezählt worden sind, primärer Natur sind. Ihre relative Intensität ist unabhängig vom Druck (die in Klammern gesetzten Werte sind allerdings unsicher, ihre Druckabhängigkeit ist noch nicht untersucht worden).

Sekundäre Prozesse.

Die Bildung von Ionen durch sekundäre Prozesse ist durch zahlreiche Untersuchungen sichergestellt worden. Dabei handelt es sich allerdings im allgemeinen um die Bildung von Ionenkonglomeraten (Anlagerung eines Ions an mehrere neutrale Moleküle), die sich oft erst bei höheren Gasdrucken mit genügender Häufigkeit zu bilden scheinen. Bei den massenspektroskopischen Untersuchungen (bei geringen Drucken), hat man bisher nur bei H_3^+, J_2 und K sekundäre Ionen gefunden, deren Bildungsweise mit ziemlicher Sicherheit angegeben werden kann. Im Wasserstoff treten H_3^+-Ionen auf. Durch eine Reihe von Untersuchungen ist festgestellt worden, daß diese Ionen, die bei höheren Drucken mit sehr großer Intensität auftreten, erst sekundär gebildet werden. Die Reaktion, die zu dieser Bildung führt, ist folgende:

$$H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$$

Dem entspricht die Tatsache, daß H_3^+ bei derselben Spannung entsteht, wie das H_2^+-Ion, und daß das Verhältnis der Intensität von $H_3^+ : H_2^+$ mit dem Druck stark ansteigt (52). Ein anderer sekundärer Prozeß dieser Art ist die Bildung von J_3^+ aus J_2^+ (62). Die Reaktion ist wohl die analoge.

$$J_2^+ + J_2 = J_3^+ + J.$$

Im Jod scheinen außerdem noch andere Prozesse vor sich zu gehen, die vielleicht nach dem folgenden Schema (Umladung) verlaufen

$$J^+ + J_2 = J_2^+ + J$$

Die sekundären Prozesse, die zur Bildung von K_3^+ in Kaliumdampf führen (78), gehen wahrscheinlich nach dem gleichen Schema wie die bei der H_3^+ Bildung vor sich.

Primäre Dissoziation durch Kernschwingungsanregung beim Ionisierungsprozeß.

Die primären Zerfallsionen, die in Tab. III vermerkt sind, verdanken, wie gesagt, ihre Entstehung einer Anregung von Kernschwingungen, die vielleicht noch mit einer Elektronenanregung gekoppelt ist. Die Dissoziation durch Kernschwingungsanregung geht so vor sich, daß bei der Loslösung des Elektrons die Kernschwingungen des Molekülions mit angeregt werden; wird eine Kernschwingung angeregt, die schon im kontinuierlichen Kernschwingungsspektrum liegt, so entspricht dies einem Zerfall des Molekülions. Findet der Zerfall in ein normales neutrales Gebilde und ein normales Ion statt (beim zweiatomigen Molekülion Zerfall in ein normales Atomion und ein normales neutrales Atom), so wird das Auftreten des Zerfallsions bei einer Elektronenenergie einsetzen, die gleich der Ionisierungsspannung plus der Dissoziationsenergie des Molekülions in ein normales Zerfallsion und ein normales neutrales Gebilde ist. Das Einsetzen der Ionisierung entspricht der Anregung des Anfangs des kontinuierlichen Kernschwingungsspektrums. Dabei fliegen die Ionen ohne merkliche kinetische Energie auseinander. Diese Energie, bei der die Bildung der Zerfallsionen zum ersten Male eintreten kann, kann man in vielen Fällen aus der Dissoziationswärme des normalen Moleküls und der Ionisierungsspannung des Atoms bzw. des beim Zerfall auftretenden Gebildes berechnen. Als Beispiel führen wir die Berechnung der Bildungsenergie von CO-Ionen aus CO_2 an. CO_2 zerfällt in CO und O mit einem Aufwand von 5,7 Volt Energie. CO hat eine wahre Ionisierungsspannung von 14,3 Volt. CO-Ionen können also aus neutralen CO_2 frühestens bei einer Elektronenenergie von $5{,}7 + 14{,}3 = 20$ Volt entstehen. Die auf diese Weise berechneten Energien haben wir in Tab. IV in der vierten Spalte für die verschiedenen Zerfallspro-

zesse eingetragen, während in der dritten Spalte diese Prozesse selbst verzeichnet sind.

Es braucht aber nicht immer der Fall so zu liegen, daß das kontinuierliche Kernschwingungsspektrum des Molekülions einem Zerfall in zwei normale unangeregte Gebilde entspricht; es kann auch der Fall so liegen, daß dem kontinuierlichen Kernschwingungsspektrum ein Zerfall des Molekülions in ein normales und ein angeregtes Gebilde entspricht und zwar kann entweder das Zerfallsion oder das neutrale Gebilde angeregt sein (oder auch beide). Man möchte vermuten, daß in diesem Fall das Zerfallsion nicht bei der tiefstmöglichen, auf Seite 531 in der Tab. IV berechneten Energie auftritt, sondern erst bei einer Energie, die um den Betrag der Anregungsenergie des zerfallenen Gebildes höher ist.

Trotzdem kann auch in einem solchen Falle das Auftreten der Zerfallsionen schon bei der kleinstmöglichsten Energie einsetzen. Sobald nämlich das Molekülion in den Kernschwingungen so stark angeregt ist, daß es energetisch in zwei normale unangeregte Gebilde zerfallen kann, so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit für einen solchen Vorgang durch einen sogenannten strahlungslosen Übergang, bei dem das Molekülion aus einem hohen, quasi diskreten Kernschwingungszustand in zwei getrennte Gebilde zerfällt (79) bis (83). Der Unterschied gegenüber dem Zerfall durch Anregung des kontinuierlichen Kernschwingungsspektrums besteht darin, daß bei dieser letzten Art der Anregung das Molekülion momentan zerfällt, während bei dem Zerfall durch strahlungslosen Übergang die Molekülionen im Mittel erst eine bestimmte Zeit nach der Anregung zerfallen. Ist die Übergangswahrscheinlichkeit sehr gering, so lebt das Molekülion sehr lange, und es findet praktisch kein Zerfall statt. Die experimentelle Anordnung bei massenspektrographischen Untersuchungen ist nun im allgemeinen so, daß bei einer Lebensdauer dieser angeregten Molekülionen von 10^{-6} sec. sich der Zerfall noch gerade bemerkbar machen müßte. Für atomare Verhältnisse bedeutet eine solche Zeit schon eine verhältnismäßig lange Lebensdauer[1]). Man hat also zu erwarten, daß auch in diesem Falle, bei dem das kontinuierliche Kernschwingungsspektrum einem Zerfall in ein normales und ein angeregtes Gebilde entspricht, die Dissoziation unter Umständen schon bei der theoretischen Grenze für den Zerfall in unangeregte Gebilde einsetzt.

[1]) Ist der Zerfall durch Kernschwingung plus Elektronenanregung bedingt, so ist die Zeit, die für den strahlungslosen Prozeß zur Verfügung steht, wesentlich kürzer, weil das elektronenmäßig angeregte Gebilde wegen der Ausstrahlung im allgemeinen nur 10^{-8} sec. lebt.

Der Vergleich der gemessenen und der theoretischen kritischen Spannungen für das Auftreten von Zufallsionen zeigt nun, daß in den meisten Fällen die Zufallsionen tatsächlich in der Nähe der niedrigsten zu erwartenden Elektronenenergie entstehen (s. Tab. IV).

Anregung von Zuständen ohne Gleichgewichtslage (84 — 89).

Es gibt aber noch andere Dissoziationsprozesse, bei denen gerade das Wesentliche des Prozesses darauf beruht, daß die Ionen mit erheblicher kinetischer Energie auseinanderfliegen. Es kann nämlich vorkommen, daß bei der Ionisierung ein Elektronenniveau des Molekülions angeregt wird, das überhaupt nur ein kontinuierliches Kernschwingungsspektrum besitzt. Solche Elektronenniveaus ohne diskretes Kernschwingungsspektrum bedeuten, daß in diesem Zustand das Molekül bzw. Molekülion überhaupt keine Gleichgewichtslage besitzt[1]). Bei Anregung eines solchen Niveaus zerfällt dann das Molekülion in seine Bestandteile. Die Dauer des Elektronenstoßprozesses ist von der Größenordnung $\frac{l}{v}$ (l Moleküldurchmesser, v Elektronengeschwindigkeit). Diese Zeit ist so klein, daß die Atomkerne wegen ihrer großen Masse während der Stoßdauer ihren Abstand nur sehr wenig ändern. Hat nun das elektronenmäßig angeregte Niveau keine Gleichgewichtslage, so haben die Kerne im angeregten Zustand eine positive Wechselwirkungsenergie gegeneinander, und zwar von einem Betrage, der ihrem Abstand im Normalzustand entspricht.

Infolge dieser positiven Wechselwirkungsenergie werden also bei einer solchen Anregung die Kerne auseinanderfliegen und zwar mit endlicher kinetischer Energie.

Beim Wasserstoffmolekülion sind die Verhältnisse theoretisch einigermaßen bekannt und man hat berechnet (85, 87), daß bei etwa 27 Volt Elektronenenergie neutrale Wasserstoffmoleküle ionisiert und gleichzeitig elektronenmäßig so angeregt werden können, daß das Molekülion in ein normales Wasserstoffatom und ein Wasserstoffion zerfällt und beide etwa eine kinetische Energie von je 5 Volt erhalten.

Dieses Auftreten von dissoziierten Ionen mit Geschwindigkeit ist nun im Massenspektrographen nur undeutlich zu erkennen. Denn infolge der Geschwindigkeit, die diese Ionen beim Zerfall in alle möglichen Richtungen mitbekommen, wird

[1]) Die Existenz solcher Zustände erklärt sich daraus, daß man wellenmechanisch zwei getrennte Gebilde im allgemeinen auf verschiedene Weise zusammenführen kann. Einmal so, daß sie sich anziehen, das andere Mal so, daß sie sich bei jedem Abstand abstoßen.

der im Massenspektrograph ausgeblendete Ionenstrahl derart diffus, daß er als Maximum nicht mehr sauber registriert werden kann. (Die gewöhnlich im Massenspektrographen gemessenen Ionen erhalten beim Zerfall nur geringe Geschwindigkeit, wie man aus der Schärfe der Maxima schließt; offenbar weil ihre Bildung nur auf der Anregung des Beginns des kontinuierlichen Spektrums beruht.) Ein kritisches Potential bei 28 bis 30 Volt ist tatsächlich bei allen Elektronenstoßversuchen in Wasserstoff beobachtet. Mit Hilfe seines neuen Massenspektrographen vermochte Bleakney(87) zu zeigen, daß die Ionisation bei dieser Spannung mit Übertragung von kinetischer Energie auf das Ion verbunden ist. Die endgültige Bestätigung der theoretischen Erwartungen gelang erst Lozier (88, 89), der nach einer ganz anderen Methode die Ionisierung durch Elektronenstoß untersucht hat; die Anordnung wurde so gewählt, daß man durch Gegenfelder feststellen konnte, wie viele Ionen gebildet werden, die bei der Ionisierung eine bestimmte kinetische Energie mitbekommen. Die Masse der Ionen kann man dabei allerdings nicht mehr bestimmen. Lozier hat nun auf diese Weise festgestellt, daß beim Wasserstoff in der Tat von etwa 28 Volt an Wasserstoffionen gebildet werden, die eine Geschwindigkeit von etwa 5—6 Volt haben. Dabei war die Ausbeute an solchen Ionen mit kinetischer Energie geringer als die Ausbeute an gewöhnlichen Ionen ohne kinetische Energie. Ähnliche Versuche beim Stickstoff (89) haben ergeben, daß oberhalb 35 Volt Ionen mit endlicher kinetischer Energie von etwa 3 Volt entstehen. Bei höherer Elektronengeschwindigkeit scheint es jedoch beim Stickstoff so zu sein, daß die Ionen mit kinetischer Energie an Zahl sogar die Ionen ohne kinetische Energie übertreffen.

Ionisierung und Anregung von Licht in einem Akt.

Wir gehen nunmehr zu solchen Prozessen über, bei denen sich die Ionisation nicht in der Bildung von Zerfallsionen bemerkbar macht, sondern sich im wesentlichen in der Aussendung von Licht manifestiert, das von dem Atom bzw. Molekülion herrührt. Wir haben in Tab. V einige der bekanntesten Anregungen dieser Art (bei Molekülen) eingetragen. Dabei handelt es sich hier natürlich um gleichzeitige Ionisation und Elektronenanregung. Daß diese Elektronenanregung, die die Aussendung des beobachteten Fluoreszenzlichtes bedingt, in einem Akt mit der Ionisation vor sich geht, ergibt sich vor allem aus folgendem Umstand (s. S. 531). Das Licht wird erst bei einer Elektronenenergie ausgesandt, die ungefähr gleich ist der normalen Ionisierungsenergie des untersuchten Gases plus der Anregungsenergie der entsprechenden Banden, die sich aus dem Fluoreszenzspektrum ergibt. An Atomen sind zahlreiche Prozesse dieser Art untersucht worden. Bei Molekülen sind die am besten untersuchten Prozesse dieser Art die schon auf Seite 531 erwähnte Anregung der Banden des Stickstoffmolekülions (90, 91). In Stickstoff ist auch die Intensität des Fluoreszenzlichtes und damit die Anregungswahrscheinlichkeit der einzelnen Kernschwingungszustände des angeregten Elektronenniveaus des Molekülions in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit von Lindh untersucht worden (96). Es ergab sich eine merkwürdige schwankende Abhängigkeit von der Elektronenenergie (s. Fig. 6), für die eine Erklärung noch nicht gefunden ist. Bei Atomionen sind die entsprechenden Anregungsfunktionen neuerdings von Larché (99) untersucht worden (s. Fig. 7).

Tabelle V.

Ionisation mit gleichzeitiger Anregung.

	Krit. Pot.	
N_2	19	Anregung der 0→1-Bande des negativen Bandensystems. (90, 91)
O_2	19,2	Anregung des ersten negativen Bandensystems. (93)
CO	16,9	Anregung der Kometenschwanzbanden. (94)
	20,0	Anregung der Baldet-Johnson-Banden. (94)

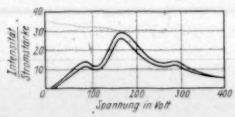


Fig. 6. Die Intensität der negativen Stickstoffbande 3914 Å dividiert durch Stromstärke in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit (die beiden Kurven entsprechen 2 verschiedenen Stellen des Entladungsrohres) nach A. Lindh (96).

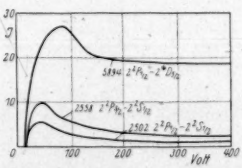


Fig. 7. Anregungsfunktionen der Funkenlinien des Zinks (nach K. Larché (99)).

d) Bildung mehrfach geladener Ionen.

Wir kommen nun zu einem besonderen Grenzfall der mit Anregung verbundenen Ionisation, nämlich jenem Fall, bei dem das lockerst gebundene Elektron des Ions so stark angeregt wird, daß es ebenfalls fortfliegt. Es entstehen bei diesem Prozeß zwei sekundäre Elektronen und ein doppelt geladenes Ion. Dabei kann unter Umständen das doppelt geladene Ion, wenn es ein Molekülion ist, in einfach geladene Ionen zerfallen.

Direkte Bildung mehrfach geladener Ionen.

Bei Atomen hat man zu erwarten, daß die auf diese Weise in einem Elementarprozeß gebildeten doppelt geladenen Ionen bei einer Elektronenenergie zum erstenmal auftreten, die gerade ausreicht, um die beiden lockerst gebundenen Elektronen ohne Geschwindigkeit ins Unendliche zu bringen. Analoges gilt auch für die Bildung noch höhergeladener Atomionen. Bei Elektronenstoßversuchen hat man im Massenspektrographen in der Tat gefunden, daß die mehrfach geladenen Ionen bei dieser Energie (die manchmal aus spektroskopischen Daten bekannt ist) zum erstenmal auftreten (100, 101). (Daß die mehrfach geladenen Ionen nicht schon bei kleinerer Elektronenenergie — durch Elektronenstoß auf ein Ion — entstehen, liegt daran, daß wegen der geringen Ionendichte bei diesen Versuchen die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron ein Ion trifft, verschwindend klein ist.) In Tab. VI sind diese Ionisierungsspannungen für mehrfach geladene Atomionen eingetragen. Diese Werte sind aber wie in Tab. I meistens spektroskopischer Natur. Nur die mit einem Stern versehenen Werte sind durch massenspektroskopische Messungen annähernd bestätigt worden. Lediglich die Werte der Ionisierungsspannungen von Ne^{+++}, Hg^{+++}, Hg^{4+} und Hg^{5+} sind nur durch Elektronenstoßversuche ermittelt.

Über die Wahrscheinlichkeit, mit der diese mehrfach geladenen Ionen gebildet werden, werden wir weiter unten bei der allgemeinen Behandlung der Ausbeutenfragen berichten.

Es sei noch bemerkt, daß außer den in Tab. VI aufgezählten direkten, durch Elektronenstoß gebildeten Ionen, auch noch andere mehrfach geladene Ionen im Kanalstrahl beobachtet worden sind (102). Ihre Entstehung im Kanalstrahlrohr beruht vielleicht nicht allein auf dem soeben geschilderten Prozeß. Sie können dort auch durch Ionenstoß gebildet werden. Dabei ist es interessant, daß im Kanalstrahl gewisse mehrfach geladene Ionen mit besonderer Häufigkeit gebildet werden. So findet man vor allem mehrfach geladene Chloratomionen (104) (bis fünffach geladene) und mehrfach geladene Hg-Ionen (103). Es sollen im Kanalstrahl sogar 18fach geladene Hg-Ionen auftreten (105). Ihre Bildungsweise ist allerdings noch völlig ungeklärt. Die große Häufigkeit, mit der Hg mehrfach geladen im Kanalstrahl auftritt, findet sich auch bei Elektronenstoßmessungen wieder. Hg^{2+}, Hg^{3+}, Hg^{4+} und Hg^{5+} werden durch Elektronenstoß mit verhältnismäßig großer Ausbeute gebildet (100) (mit erheblich größerer Ausbeute als A^{++} usw.). Über Chlorionen liegen noch keine Elektronenstoßmessungen vor.

Die Verhältnisse bei der Bildung von mehrfach geladenen Ionen aus Molekülen sind wesentlich verwickelter. Eine vielfache Ionisation beruht ja auf der gleichzeitigen Loslösung mehrerer Elektronen aus dem Molekülverband. Dabei werden aber die Bindungsverhältnisse im Molekül völlig verändert und häufig wird das doppelt geladene Molekül sofort in einfach geladene Ionen zerfallen. Die Verhältnisse sind hier unter Umständen ganz analog denen auf Seite 533 beschriebenen.

Wir wollen uns hier diese Verhältnisse an Hand des Wasserstoffmoleküls verdeutlichen (84—88). Um ein normales H_2-Molekül zweifach zu ionisieren, ist eine Mindestenergie von 31,3 Volt nötig, nämlich die Dissoziationsenergie $D = 4{,}3$ Volt des H_2-Moleküls und zweimal die Ionisierungsspannung des Atoms = 27 Volt. Man würde aber mit 32 Volt Stoßelektronen den H_2-Molekülen niemals die beiden Elektronen entziehen können. Der Elektronenstoßprozeß geht sehr schnell vor sich. Wenn man daher durch Elektronenstoß dem H_2-Molekül zwei Elektronen fortnimmt, so bleiben zwei positiv geladene Ionen zurück, die einen Abstand voneinander haben, der etwa gleich dem Kernabstand im einfachen H_2-Molekül ist. Diese Ionen haben aber eine positive potentielle Energie von etwa 18 Volt gegeneinander und dementsprechend fliegt jeder der beiden Kerne mit einer kinetischen Energie von etwa 9 Volt auseinander. Daher muß man, wenn man durch Elektronenstoß dem H_2-Molekül zwei Elektronen fortnehmen will, außer den erstgenannten 32 Volt auch noch die zuletztgenannte potentielle Abstoßungsenergie von rund 18 Volt aufwenden. Wegen der kurzen Dauer des Elektronenstoßprozesses braucht man also im ganzen rund 50 Volt, um dem H_2-Molekül 2 Elektronen zu entziehen. Ähnlich werden die Verhältnisse bei anderen Molekülen liegen. Man wird vermuten, daß die Moleküle beim Loslösen von zwei Elektronen mit Vorliebe in zwei getrennte einfache Ionen zerfallen. Trotzdem kann man sich unter Umständen die Existenz eines mehrfach gebildeten Molekülions wohl vorstellen (wenn man von einem zweifach geladenen Atomion und einem neutralen Atom ausgeht).

Tabelle VI.

Ionisierungsspannungen der Ionen[1]).

Z	Atom	$I^+ \to I^{++}$	$I^{++} \to I^{3+}$	$I^{3+} \to I^{4+}$	$I^{4+} \to I^{5+}$	$I^{5+} \to I^{6+}$
2	*He*	54,16				
3	*Li*	75,28	121,86			
4	*Be*	18,14	153,10	216,86		
5	*B*	23,98	37,75	(261)	339	
6	*C*	24,28	46,34	64,19	(395)	487
7	*N*	29,47	47,17	(73,5)	97,43	
8	*O*	34,93	54,88	77,0	(109,19)	137,48
9	*F*	34,5				
10	*Ne*	40,77	63,2*			
11	*Na*	47,5				
12	*Mg*	14,97	(81)			
13	*Al*	18,75	28,32	(122)		
14	*Si*	16,25	33,35	44,95	(169)	
15	*P*	19,81	30,04	(48)	64,74	
16	*S*	23,30	34,9	47,08	(67)	87,67
17	*Cl*	23,1	39,73	47,36	67,65	(88,6)
18	*Ar*	27,82*	44*	170*	250*	
19	*K*	31,7*				
20	*Ca*	11,82	50,8			
21	*Sc*	12,80	24,64	(72,2)		
22	*Ti*	13,60	27,6	44,66	(95,7)	
23	*V*	14,7	(29,6)	(48,3)	68,64	(122)
24	*Cr*	16,6	(31)	(50,4)	(72,8)	
25	*Mn*	15,70	(32)	(52)	(75,7)	
26	*Fe*	16,5				
27	*Co*	17,3				
28	*Ni*	18,13				
29	*Cu*	20,2				
30	*Zn*	17,89*				
31	*Ga*	18,9	30,58	63,9		
32	*Ge*	15,6	31,97	45,50	(90)	
33	*As*		28,0	(51,7)	62,4	
34	*Se*			42,72	72,8	81,4
36	*Kr*	26,4	31,23			
37	*Rb*	(16)				
38	*Sr*	10,98				
39	*Y*	12,3	20,6			
40	*Zr*	13,97		34,16		
46	*Pd*	(19,8)				
47	*Ag*	17,1				
48	*Cd*	16,84*	(32)			
49	*In*	18,81	27,91	(53)		
50	*Sn*	14,52	30,49	40,4		
51	*Sb*	13,8	24,7	43,91	55,4	
52	*Te*				59,95	
54	*X*	(24)	28,51			
56	*Ba*	9,95				
57	*La*	(12,5)				
80	*Hg*	18,67*	(41)*	(72)*	(82)*	
81	*Tl*	20,30	29,7			
82	*Pb*	14,98	31,91	43,93		
83	*Bi*	29,5	25,4			
88	*Ra*	10,2				

In den Kolonnen 1, 2 usw. sind die Spannungen eingetragen, die nötig sind um einfache, zweifache usw. Ionen zu ionisieren. Die in Klammern gesetzten Werte sind unsicher, die mit * versehenen sind auch nach der Elektronenstoßmethode gewonnen.

Experimentell lag die Frage bislang so, daß man auf Grund von Kanalstrahlmessungen der Meinung war, daß mehrfach geladene Molekülionen nur sehr selten existieren[2]). Neuerdings hat sich aber gezeigt, daß im Kanalstrahl auch andere doppelt geladene Molekülionen auftreten. Conrad (104) hat gezeigt, daß im Kanalstrahl CO_2^{++}, CO^{++} und auch CH^{++}-Ionen mit merklicher Intensität auftreten.

Auch mit dem Elektronenstoßverfahren (106) ist es inzwischen gelungen CO_2^{++}-Ionen und CO^{++}-

1) Im wesentlichen nach 28, s. Fußnote S. 528.

2) Eine Ausnahme bildete das Auftreten von doppelt geladenen BF_3-Ionen im Kanalstrahl (103a).

Ionen zu finden und ihre Entstehungsspannung zu bestimmen (etwa 50 bzw. 45 Volt)[1]). Dabei hat sich ergeben, daß diese Ionen energetisch in zwei einfach geladene Ionen zerfallen können, trotzdem aber eine merkliche Lebensdauer zeigen; gegen einen Zerfall in ein doppelt geladenes Ion und ein neutrales Atom sind sie aber stabil. Nach dem Elektronenstoßverfahren (106) ist ferner die Bildung mehrfach geladener Atomionen aus Molekülen untersucht worden; man fand, daß C^{++}-Ionen aus CO_2 bei etwa 55 Volt entstehen, aus CO etwa bei 45 Volt.

Bildung mehrfach geladener Ionen durch Auger-Prozesse.

Wir haben bisher immer die Bildung mehrfach geladener Ionen auf einen Prozeß zurückgeführt, bei dem zwei Elektronen dem Atom oder Molekül gleichzeitig fortgenommen werden. Es gibt noch eine ganz andere Art der Bildung mehrfach geladener Ionen (107—114). Es wird dem neutralen Gebilde ein Elektron aus einer inneren Schale entrissen, es wird also ein relativ festgebundenes Elektron losgelöst. (Wir besprechen diese Ionisierung der inneren Schale im übernächsten Absatz.)

Auf diese Weise entsteht ein Ion, dem ein Elektron in einer inneren Schale fehlt. Im allgemeinen wird, wie man es aus der Theorie der Röntgenemissionsspektren kennt, dieses fehlende Elektron durch ein Elektron einer höheren Schale ersetzt. Bei diesem Prozeß wird dann die freiwerdende Energie in Form von Strahlung ausgesandt. Es ist bekannt, daß dieser Prozeß auch strahlungslos verlaufen kann (Meitner (107), Auger (108) bis (110)). Die bei dem Zurückfallen des Elektrons aus dem höheren in das tiefere Niveau freiwerdende Energie wird dann dazu verwendet, ein weiteres Elektron des Atoms aus einer der höheren Schalen herauszulösen und es mit Geschwindigkeit ins Unendliche zu bringen. Es entsteht dabei ein zweifach geladenes Ion. Wenn die Schale, aus der das zweite Elektron herausgelöst wurde, noch nicht die äußerste Schale ist, kann sich dieser Prozeß wiederholen. Es entstehen dann dreifach und mehrfach geladene Ionen. Diese Prozesse sind von Auger (112) eingehend in der Wilson-Kammer untersucht worden (allerdings führt er die erste Ionisation durch Röntgenstrahlung herbei). Es ergibt sich, daß bei Atomen mit kleinen Kernladungszahlen diese strahlungslosen Prozesse, die zur Bildung mehrfach geladener Ionen führen, relativ häufig sind. 93 Proz. aller in der K-Schale angeregter Argonatome zerfallen strahlungslos. Bei höheren Kernladungszahlen ist die Häufigkeit der strahlungslosen Prozesse geringer, bei Krypton unter 50 Proz. Es ist allerdings zu bemerken, daß diese Prozesse der Ionisierung in einer inneren Schale überhaupt nicht sehr häufig sind, denn die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung in der K-Schale ist wenigstens für schnelle Elektronen umgekehrt proportional der Ionisierungsenergie (s. S. 524), also ist die Ionisierung in der K-Schale viel weniger häufig als die Ionisierung des lockerst gebundenen Elektrons.

[2]) Inzwischen sind auch NO_2^{++} und NO^{++} Ionen gefunden wurden.

e) Geschwindigkeit der Sekundärelektronen beim Elementarprozeß der Ionisation.

Wir haben im Vorausgegangenen im wesentlichen die wichtigsten Primärprozesse, die bei der Ionisation durch langsame Elektronen auftreten, behandelt. Wir wollen nunmehr noch die Frage erörtern, welche Geschwindigkeit erhalten die bei diesen Prozessen von den Atomen oder Molekülen losgelösten Elektronen (Sekundärelektronen). Man kann die Frage dadurch zu klären versuchen, daß man den direkten Energieverlust mißt, den die Primärelektronen bei der Ionisierung erleiden. Solche Messungen sind ausgeführt worden, indem man einen Elektronenstrahl bekannter Energie durch ein Gas geschickt und ihn dann spektroskopiert hat (115—121a). Man findet dann in dem Strahl nach dem Durchgang durch das Gas Elektronen, die praktisch keinen Energieverlust erlitten haben und dann noch solche Elektronen, die ganz bestimmte Energieverluste E, E_1 E_2, E_3 usw. erlitten haben. Diese bestimmten Energieverluste entsprechen, wie man gefunden hat, den verschiedenen Anregungszuständen der untersuchten Gasatome oder Moleküle. Man hat aber keine selektiven Elektronenmaxima gefunden die gerade einem Energieverlust entsprechen, der gleich der Ionisierungsspannung ist. Wenn die ursprüngliche Elektronenenergie erheblich größer ist als die Ionisierungsspannung, so scheint es vielmehr so zu sein, daß außer den diskreten Energieverlusten, die der Anregung entsprechen, alle möglichen Energieverluste, die größer sind als die Ionisierungsspannung, vorkommen. Dies spricht dafür, daß beim Ionisationsprozeß das losgelöste Atomelektron immer etwas kinetische Energie mit aufnimmt (117, 119, 119a)[1]). Allerdings sind in den Elektronengeschwindigkeitsspektren auch selektive Maxima gefunden worden, die Energieverlusten, größer als der Ionisierungsenergie, entsprechen. Rudberg (121) glaubt ein solches Maximum bei CO (19 Volt Energie-

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In einer neueren Arbeit (121a) untersuchen Whiddington und Roberts die Geschwindigkeitsverluste in O_2 und finden dabei ein ausgesprochenes Maximum, das der Ionisation von O_2 entspricht, so daß — in diesem Fall wenigstens — nur sehr wenig kinetische Energie auf das losgelöste Elektron übertragen wird.

verlust) einer gleichzeitigen Ionisierung und Anregung zuordnen zu können. Es erscheint aber unverständlich, warum gleichzeitige Anregung und Ionisierung ein selektives Maximum bewirken sollen, wenn es die einfache Ionisierung nicht tut. Bei Wasserstoff fanden Whiddington und Jones (115) mit Primärelektronen von 70 Volt oberhalb der Ionisierungsspannung ein wenig ausgeprägtes Maximum, welches einem scheinbaren Energieverlust von 26 Volt entsprach. Er erklärt dies aber durch eine wiederholte Anregung.

Eine direkte Geschwindigkeitsbestimmung der Sekundärelektronen ist bisher bei der Ionisierung durch langsame Elektronen noch nicht ausgeführt worden. Aus Messungen mit schnellen ionisierenden Elektronen geht aber hervor, daß in der Hauptsache beim Ionisationsprozeß langsame Sekundärelektronen entstehen, wie es theoretisch zu erwarten ist. Siehe S. 524.

f) Ionisation durch schnelle Elektronen.

Wir wollen nun noch kurz die Ionisierungsprozesse besprechen., die beim Beschießen eines Atoms mit sehr schnellen Elektronen auftreten. Unter schnellen Elektronen verstehen wir Elektronen von etwa 10000 Volt Geschwindigkeit und mehr. Die ionisierende Wirkung schneller Elektronen, deren angenäherte Theorie im ersten Abschnitt gegeben wurde, zerfällt in zwei Teile; einmal Ionisierung in der äußersten Schale der Atome, also Loslösung lockerst gebundener Elektronen, wie bei dem Stoß langsamer Elektronen, sodann Ionisierung in den inneren Schalen des Atoms. Diese letztere Art der Ionisierung erkennt man experimentell an dem Auftreten einer entsprechend harten Fluoreszenzstrahlung (K-,L- usw.-Röntgenlinien). Schon aus rein qualitativen Versuchen weiß man, daß die Ausbeute an solchen Ionisationsprozessen recht gering ist (160). Dies steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen, nach denen die Ionisierung in einem höheren Niveau umgekehrt proportional der Ionisierungsspannung des entsprechenden Niveaus sein soll. Auf die quantitativen Ausbeutemessungen bei dieser Art von Prozessen werden wir im letzten Absatz bei der allgemeinen Besprechung der Ausbeutenfrage zurückkommen.

Auch die Frage nach der ionisierenden Wirkung schneller Elektronen in den äußersten Schalen ist experimentell untersucht worden. Und zwar liegen hier Messungen an Wasserstoff vor (171). Bei diesen Versuchen ist nun vor allem nach der Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen gefragt worden. Da die Messungen an Wasserstoff ausgeführt sind, ist man sicher, daß die gemessenen Sekundärelektronen nur aus der äußersten Schale stammen, und da

Tabelle VII.

Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen von Wasserstoff. (Nach Bethe (14)).

Gegenspannung in Volt	Anzahl der Sekundärelektronen, welche die Gegenspannung überwinden		
	theoret. nach Bethe	Experimental n. Ishino	theoret. nach Thomson
0	100	100	100
10	25	20,6	61
20	17	12,7	44
40	11	7,74	24
110	4,8	3,12	12,5
190	2,7	1,87	7,6
390	1,31	1,01	3,9
790	0,61	0,29	1,9
990	0,48	0,12	1,5
1190	0,42	0	1,2

mit einem Gas gearbeitet wurde, sind die gefundenen langsamen Elektronen wohl sekundäre Elektronen, deren Geschwindigkeit noch nicht durch Vielfachstreuung und Bremsung herabgesetzt worden ist. In der Tab. VII sind die Messungen von Ishino eingetragen, und zum Vergleich daneben die Werte nach der Betheschen Theorie (14), vgl. S. 524. Es ist die Anzahl derjenigen Sekundärelektronen in Prozenten angegeben, die noch eine bestimmte Gegenspannung überwinden konnten. Die Geschwindigkeit der Stoßelektronen betrug etwa 10000 Volt. Man sieht deutlich, daß rund 80 Proz. aller Sekundärelektronen eine Energie von 10 Volt und weniger haben und nur 5 Proz. haben mehr als 100 Volt Energie. Die klassische Stoßtheorie nach Thomson (5) vermag die Resultate nicht so gut wiederzugeben.

g) Ionisationsprozesse in adsorbierten Gasschichten.

Wir wollen nunmehr noch kurz auf die Ionisationsvorgänge an festen Körpern eingehen; dabei muß man unterscheiden zwischen Prozessen, die in einer an der Oberfläche adsorbierten Gasschicht vor sich gehen und solchen Prozessen, die im festen Körper selber stattfinden.

Die Prozesse an der Oberfläche sind nur in einigen Fällen Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung geworden. Es sind hier vor allem die Arbeiten von Wolfenden (122) und von Kistiakowsky (123, 124) zu nennen. Beim Beschießen einer in einem verdünnten Gase befindlichen Metalloberfläche mit Elektronen, kann man oft das Auftreten einer Ionisation schon bei Spannungen beobachten, die um einige Volt niedriger sind als die Ionisierungsspannung des im Gasraume vorhandenen Gases. Dabei sind diese Spannungen auch abhängig von der Art der Oberfläche. Diese Effekte werden durch die Annahme erklärt, daß die Ionisierung in den an der Oberfläche adsorbierten Gasschichten stattfindet. Die adsorbierten Moleküle befinden sich vermutlich in

Tabelle VIII.

Ionisierung an adsorbierten Gasschichten (nach Kistiakowsky).

Adsorbierende Oberfläche	Ionis.-Sp. des adsorbierten Stickstoff	Ionis.-Sp. des adsorbierten Wasserstoff
Aktives Eisen	11,1	12,9
Gew. Eisen	10,8	13,0
Nickel	10,8	13,1
Kupfer	10,8	13,3
Platin	11,0	13,3

einem anderen Energiezustand als im freien Gasraume und unter Umständen sind sie sogar nicht in Form von Molekülen, sondern als Atome adsorbiert. Dies scheint im allgemeinen eine Verminderung der Ionisierungsenergie zu bewirken. Wir beschränken uns auf die Wiedergabe der bisher untersuchten Prozesse dieser Art (Tab. VIII). Außer den in der Tabelle verzeichneten Prozessen ist es wahrscheinlich, daß das in vielen Fällen beobachtete Auftreten verschiedener Ionenarten bei so kleinen Spannungen, bei denen sie theoretisch aus normalen Molekülen gar nicht entstehen können, auch auf diese Weise erklärt werden kann. So z. B. das Entstehen von H^+ aus H_2 bei 16,5 Volt (125) und von O^+ und CO^+ aus CO_2 bei 17 bzw. 18 Volt (126).

h) Ionisation an festen Körpern. (127—148)

Will man die in festen Körpern selbst auftretenden Ionisierungsprozesse untersuchen, so muß man die mit Elektronen bombardierte Oberfläche zuerst sorgfältig entgasen. Sodann untersucht man die durch die primären Elektronen ausgelösten sekundären Elektronen und versucht aus diesen Rückschlüsse auf den Ionisationsvorgang zu ziehen. Die Hauptschwierigkeit dieser Untersuchung liegt darin, daß man infolge des Auftretens von Röntgenstrahlen deren Entstehen an sich schon auf einer primären Ionisierung der Atome beruht (s. S. 538), oft nicht eindeutig entscheiden kann, welche sekundären Elektronen sind von Röntgenstrahlen und welche direkt durch primäre Elektronen ausgelöst.

Es gibt im wesentlichen zwei Methoden, nach denen man die aus der Oberfläche austretenden Elektronen untersucht. Die erste, die die Geschwindigkeit der austretenden Elektronen entweder magnetisch oder durch ein Gegenfeld spektroskopiert, ist in der letzten Zeit besonders von Rudberg (130) ausgebildet, die zweite ist die Methode von Richardson und seinen Mitarbeitern (132—138) und besteht im wesentlichen darin, das Verhältnis der primären zur sekundären Intensität in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Primärelektronen zu untersuchen.

Wenn man die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen spektroskopiert, so findet man einerseits, daß ein bestimmter Bruchteil aller Elektronen dieselbe Geschwindigkeit besitzt wie die Primärelektronen (diese beruhen auf der Mehrfachstreuung (128) ohne merklichen Geschwindigkeitsverlust). Auf der anderen Seite findet man, daß die Hauptintensität durch Elektronen ganz langsamer Geschwindigkeit gebildet wird (139—148). Dies sind offenbar Elektronen, die durch die primären Elektronen aus dem Atomverband herausgelöst worden sind, und dabei noch etwas kinetische Energie mitbekommen haben, ähnlich wie bei dem auf S. 537 beschriebenen Prozeß. Ihre Geschwindigkeitsverteilung ist von der Geschwindigkeit der Primärelektronen annähernd unabhängig (140, 141). Die Zahl der pro Primärelektron gebildeten Sekundärelektronen wächst dagegen mit der Geschwindigkeit an, und ihre Ausbeute übersteigt bei hohen Primärgeschwindigkeiten 100 Proz. Daß ihre Ausbeute 100 Proz. übersteigen kann, beruht darauf, daß die Primärelektronen auf ihrem Wege mehrfach ionisieren und daß die schnelleren Sekundärelektronen ebenfalls ionisieren können.

Außer diesen beiden Elektronengruppen, die man im Geschwindigkeitsspektrum der austretenden Elektronen findet, hat man auch solche beobachtet, deren Energie um einen definierten Energiebetrag kleiner ist als die Energie der primären Elektronen, und die von den beiden oben besprochenen Gruppen durch ein tiefes Minimum im Geschwindigkeitsspektrum getrennt sind. Es sind dies offenbar gestreute primäre Elektronen, die im festen Körper unelastische Stöße erfahren haben, denn es treten die gleichen Verluste bei verschiedenen Primärgeschwindigkeiten auf. Die Art dieser Stöße ist noch nicht völlig gedeutet. Die Energieverluste sind meistens von der Substanz des festen Körpers abhängig. Sie sind für einige Substanzen, die durch Glühen im Vakuum weitgehend entgast wurden, in Tab. IX eingetragen.

Richardson und seine Mitarbeiter haben das Verhältnis aller von der Oberfläche ausgehenden Elektronen (also die Summe aller Geschwin-

Tabelle IX.

Diskrete Geschwindigkeitsverluste (in Volt) der von festen Körpern reflektierten Elektronen (nach Rudberg) (130).

Cu	3,4	6,9	12,3	25,5	34,5
Ag	4,6	7,4	24,8		
Au	7,3	10,1	25,9	35,2	
Pt	6,5	9,4	24,8	33,7	
Pt[1]	6,6	11,7	24,8	34,8	
MgO	6,9	11,7	17,5	22,7	33,8
CaO	9,4	13,8	20,0	29,4	36,7
SrO	7,3	9,6	13,2	24,9	31,6
BaO	10,6	16,8	25,3	32,7	

digkeitsgruppen) zur Zahl der primären Elektronen in Abhängigkeit von der Primärgeschwindigkeit bestimmt. Sie finden, daß dieses Intensitätsverhältnis bei bestimmten Spannungen Unstetigkeiten aufweist und bringen diese in Zusammenhang mit den von Rudberg beobachteten Geschwindigkeitsverlusten. Eine Analyse der Unstetigkeit führt Richardson (132) zum Schluß, daß es sich dabei um Anregung der sogenannten Strukturelektronen handelt, die in Kristallen vorhanden sein sollen und die weder dem Atomverband angehören, noch mit freien Elektronen identisch sind. Ob alle Erscheinungen, die beim Stoß eines Elektrons im festen Körper durch die Anregung bzw. Ionisierung solcher Elektronen erklärt werden können, ist noch fraglich.

3. Ionisationswahrscheinlichkeit.

Wir wollen nunmehr noch einmal auf die Frage nach der Ionisationswahrscheinlichkeit etwas eingehender zu sprechen kommen. Zunächst wollen wir die Ionisation durch langsame Elektronen behandeln, es kommt dabei nur eine Ionisation der lockerst gebundenen Elektronen in Frage. Bei der Messung der Ionenausbeute wird im allgemeinen nur die gesamte Zahl der pro Elektron gebildeten Ionen einer Art gemessen. Es wird nicht unterschieden, ob verschiedene Anregungsprozesse diese Ionenbildung hervorrufen; oft werden sogar verschiedene Ionenarten zusammen gemessen. Da aber meistens die eine Ionenart stark überwiegt, sind die Fehler nicht groß und können leicht korrigiert werden. Bei diesen Ausbeutenmessungen interessiert zweierlei. Einmal der absolute Wert des Wirkungsquerschnitts für die Ionisierung, sodann die Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Geschwindigkeit. Diese Fragen sind in neuester Zeit in mehreren Arbeiten eingehend untersucht worden (149) bis (159a). Wegen der älteren Messungen wollen wir auf die Ausführungen von Franck und Jordan (1) verweisen.

Wir wollen hier nur die allerneuste Methode der Ausbeutemessung bei der Ionisation beschreiben. Sie entspricht der Methode des Bleakneyschen Massenspektrographen (22) unter Fortlassung desjenigen Teils der Apparatur, die zur $\frac{e}{m}$-Bestimmung dient. Die Apparatur ist in Fig. 8 dargestellt. Sie befindet sich in einem Magnetfeld H, so daß die vom Glühfaden kommenden Elektronen in einem sehr engen Bündel zusammengehalten werden. Die Ionen, die zwischen

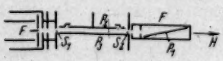


Fig. 8. Apparatur von Smith (157) zur Messung der Ionenausbeute beim Elektronenstoß.

P_2 und P_3' gebildet werden, werden durch ein schwaches Feld zur Platte P_2 heraufgezogen. Ist der Elektronenstrom, der durch den Spalt s_2 tritt, genau bekannt, so ist die Ausbeute an Ionen bei bekanntem (genügend kleinem) Druck direkt durch das Verhältnis des gemessenen Ionenstroms zu dem ionisierenden Elektronenstrom bestimmt. Dabei wird besonders darauf geachtet, daß jede Elektronenreflexion an den Wänden vermieden ist. Man erreicht dies dadurch, daß man die Elektronen in einem besonderen Faradaykäfig F auffängt, in dem sämtliche Elektronen von den Wänden aufgenommen werden (zwischen P_1 und F liegt ein starkes elektrisches Feld, daß alle von P_1 ausgelöste Elektronen zur Wand F heraufdrückt). Der Vorteil dieser Anordnung, die von Jones (154) angegeben und von Smith (157) noch etwas verbessert ist, besteht darin, daß ein sehr gut definierter Elektronenstrahl vorhanden ist und daß alle sekundären Prozesse und Reflexionen vermieden zu sein scheinen. In dieser Anordnung mißt man nur die Gesamtausbeute an Ionen aller Art. Mißt man aber gleichzeitig in der Bleakneyschen Anordnung (155, 158) die relativen Ausbeuten an Ionen verschiedener Art, so hat man die absolute Ausbeute der einzelnen Ionenarten.

Die Messungen in dieser Anordnung haben die Resultate von Compton und van Voorhis (151, 152), und von Jesse (150), die mit etwas weniger vollkommenen Anordnungen gemessen haben, im wesentlichen bestätigt. Die Ergebnisse aller dieser Arbeiten sind in den Fig. 9 bis 13 zusammengestellt[1]). In ihnen ist die Ionenausbeute für verschiedene Ionen in Abhängigkeit

Tabelle X.

Wirkungsquerschnitte der Ionisierung bei der Elektronengeschwindigkeit, die der maximalen Ausbeute entspricht.

	Gask. $WQ \times 10^{16}$	WQ f. d. Ionis. $\times 10^{16}$
$A+$	27,2	3,2
$A++$	27,2	0,32
$A+++$	27,2	0,01
$Ne+$	17,5	0,98
$Ne++$	17,5	0,06
$He+$	11,1	0,51
N_2	30,8	3,04
H_2	18,1	1,1
$Hg+$	10	6,2
$Hg++$	10	0,9
$Hg^{3}+$	10	0,2
$Hg^{4}+$	10	0,04
HCl	54,9	5,28

1) In einer neueren Arbeit (159a) gibt Smith eine Ionisationskurve in Hg wieder, die von den Bleakneyschen Kurven (s. Fig. 9) etwas abweicht: das Maximum von N wird bei 85 Volt erreicht und beträgt nur 19,4; auch der Abfall bei höheren Geschwindigkeiten ist nicht so steil.

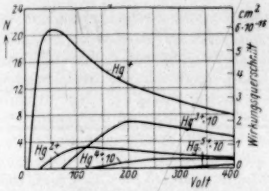


Fig. 9. J-Kurven von einfach und mehrfach geladenem Hg nach Bleakney (155).

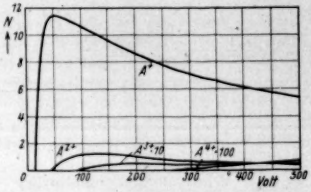


Fig. 10. J-Kurven von einfach und mehrfach geladenem Argon nach Bleakney (158).

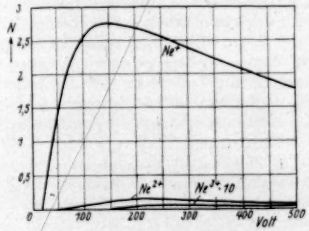


Fig. 11. J-Kurven von einfach und mehrfach geladenen Neon nach Bleakney (158).

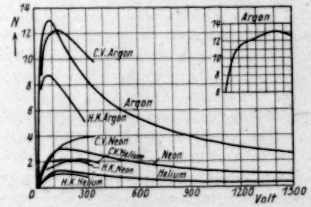


Fig. 12. J-Kurven von Edelgasen. Nach Smith (157).
C.V.-Nach Messungen von Compton u. van Voorhis (151, 152).
H.K.-Nach Messungen von Hughes u. Klein (149).

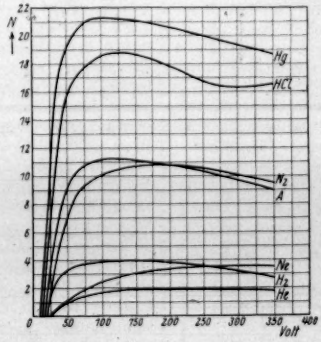


Fig. 13.
J-Kurven nach Compton u. van Voorhis (152).

Auf den Fig. 9 bis 13 bedeutet N die Zahl der von einem Elektron auf 1 cm Weg bei 0° C und 1 mm Hg gebildeten Ionen (in Fig. 13 ist N für 25° berechnet).

von der Energie der stoßenden Elektronen aufgetragen, wobei als Maß der Ionenausbeute die Zahl N der pro Elektron pro cm Weg bei 1 mm Hg-Druck und 0° erzeugten Ionen angenommen ist. Man sieht deutlich, daß die Ausbeute bei allen Ionen mit wachsender Elektronenenergie anwächst, und erst bei einem Mehrfachen der Ionisierungsenergie ein Maximum erreicht (nicht bei der doppelten Ionisierungsenergie, wie es nach der provisorischen klassischen Theorie von Thomson (5) sein müßte) und dann erst langsam wieder absinkt[1]), aus diesen Daten kann man

1) Tate hat nach Messungen von Smith (157) eine empirische Formel angegeben, die die Ionisierungsfunktion in He im Gebiet zwischen $V_a = 60$ und 4500 Volt mit guter Genauigkeit wiedergibt. Sie lautet:

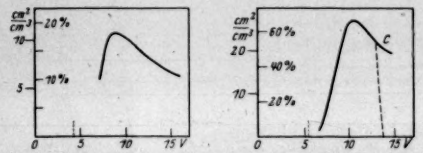
$$\varepsilon = 3{,}383\,(V_0/V_a)^{1/2}\left[1 - e^{-54\,V_0/V_a}\right]^{1/2} \cdot \left[1 - e^{-(V_a - V_0)/2{,}28V_0}\right]$$

wo V_a die Ionisierungsspannung ist.

die Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Ionisationsprozesse berechnen. Diese Werte sind in Tab. X (dritte Spalte) eingetragen. In der ersten Spalte sind die bei dem jeweils untersuchten Prozesse auftretenden Ionen eingetragen, in der zweiten zum Vergleich die gaskinetischen Querschnitte des entsprechenden neutralen Gasatoms oder Moleküls angegeben.

Wie man sieht, sind die maximalen Wirkungsquerschnitte der Ionisation erheblich (etwa zehn- bis zwanzigmal) kleiner als die gaskinetischen Wirkungsquerschnitte (mit Ausnahme von *Hg*, dessen Ionisationswirkungsquerschnitt etwa 60 Proz. des gaskinetischen beträgt). Die Wirkungsquerschnitte für mehrfache Ionisierung liegen bei allen Gasen erheblich unter denen für einfachen Ionisierung. Durchschnittlich betragen sie etwa 5—10 Proz. der nächstniedrigen Ionisierung. Nur bei *Hg* ist auch der Wirkungsquerschnitt der mehrfachen Ionisierung noch erheblich.

In einem gewissen Gegensatz zu diesen Ergebnissen scheinen Messungen von v. Hippel (153) und von Funk (156) zu stehen, die die Ionenausbeute nach einer ganz anderen, sehr schönen Methode bestimmen. Sie ionisieren einen Atomstrahl durch einen senkrecht zu diesem verlaufenden Elektronenstrahl und messen die im Atomstrahl gebildeten Ionen. Allerdings läßt sich aus diesen Messungen die absolute Ausbeute erst durch ziemlich komplizierte Rechnungen bestimmen. Diese Autoren finden schon bei einer Elektronenenergie die der doppelten Ionisierungsspannung entspricht, das Maximum der Ionisierung (also Übereinstimmung mit der provisorischen Thomsonschen Theorie). Sie haben nur die Ausbeute in *Na*, *K* und *Hg* gemessen. Die Resultate für *Na* und *K* sind in der Fig. 14 angegeben. Für *Hg*



Ionisierungsfunktion von *K*
I.-Sp. = 4,3 V.

Ionisierungsfunktion von *Na*
I.-Sp. = 5,1 V.

Fig. 14. Ionisierungsfunktionen von *Na* und *K* nach Funk (156).
Abszisse: Elektronengeschwindigkeit.
Ordinate: Links — WQ in cm²/cm³, rechts Ausbeute in % der gaskinetischen WQ.

sind hierbei ganz andere Werte gefunden als nach der Methode von Bleakney. Wir möchten glauben, daß die zuerst geschilderte Methode wegen ihrer Einfachheit einwandfreiere Resultate zu liefern im Stande ist.

Die Kurven, die die Ionisierungsfunktion darstellen, verlaufen mit Ausnahme des ersten Teils (s. S. 541) im ganzen stetig. Es sind vor allem keine Andeutungen der Ionisierung in höheren Schalen gefunden. Nur in einem Fall hat man bei der Ionisierung von Kalium Unstetigkeiten bei höheren Spannungen beobachtet, nämlich bei 40, 81, und 122 Volt, wobei das zweite und dritte Maximum um 18 bzw. 11 Proz. größer sind als das erste (159). Aus der kurzen bisher erschienenen Mitteilung ist nicht ersichtlich, auf welche Weise diese Maxima erklärt werden können. Die Unstetigkeiten am Anfang der Ionisierungskurve, d. h. dicht oberhalb der Ionisierungsgrenze sind auf S. 529 ausführlich behandelt worden.

Die bisher wiedergegebenen Ausbeutenkurven geben die Ionisierung in der äußersten Schale des Atoms wieder. Die Ionisierung in den tieferen Schalen des Atoms ist ebenfalls in einer Reihe von Arbeiten studiert worden (160) bis (172). In diesem mißt man die Ionisierungsausbeute dadurch, daß man die Ausbeute der Röntgen-*K*-Strahlung, die beim Beschießen von festen Körpern mit schnellen Elektronen entsteht, quantitativ bestimmt. Bei diesen Messungen treten zwei Schwierigkeiten auf. Einmal rührt die experimentell gemessene Strahlungsintensität nicht allein von einer direkten Anregung durch Elektronen her, sondern zum Teil auch von photoelektrischer Anregung durch die gesamte in dem festen Körper (Antikathode) entstehende Röntgenstrahlung. Sodann ist die Elektronengeschwindigkeit in dem festen Körper wegen der Bremsung der Elektronen nicht einheitlich, und man mißt immer eine integrale Ausbeute, die von Ionisierung durch Elektronen verschiedener Geschwindigkeit herrührt. Man kann diese letzte Schwierigkeit einigermaßen umgehen, wenn man an genügend dünnen Schichten mißt (Webster (165—167) an einer dünnen Silberschicht von 20—300 Å Dicke, mit Beryllium als Unterlage, Lorenz (161, 162) an dünnen *Al*-Schichten). Man kann sie aber auch dadurch zu eliminieren versuchen, daß man die störenden Effekte mißt und die erhaltenen Werte daraufhin korrigiert (Wisshak (168) an *Cu*, *Cr*, *Mo*, *Ag*).

Die so erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit mit wachsender Spannung anwächst. Nach Webster (166) liegt das Maximum der Ionisierungswahrscheinlichkeit bei Silber etwa bei einer Elektronenenergie, die der dreifachen Anregungsenergie entspricht. Wisshak findet Werte, die kleiner sind als das doppelte der Ionisierungsspannung. Mit abnehmender Ordnungszahl des ionisierten Atoms scheint das Maximum sich der doppelten Ionisierungsenergie zu nähern. Für *Al* liegt nach Messungen von Jönsson (172) das Maximum bei dem

2,6 fachen der Ionisierungsspannung. Genaue quantitative Angaben über den Wert der Ionisierungswahrscheinlichkeit bei bestimmter Elektronengeschwindigkeit liegen aber bisher noch nicht vor.

Literatur[1])

Zusammenfassende Darstellungen.

1) Franck und Jordan. Anregungen von Quantensprüngen durch Stöße, J. Springer, Berlin 1925.
2) Compton und Mohler, Ionisierungs- und Anregungsspannungen, Gebr. Borntraeger, Berlin 1926.
2a) Bloch, Ionisation et Résonance des Gas et des Vapeurs, Paris 1925.
3) Compton und Langmuir, Rev. of mod. Phys. **2**, 124, 1930.
4) Darrow, Bell. Syst. Techn. Journ. IX, 668, 1930.
4a) Condon, Rev. of mod. Phys., **3**, 43, 1931.

Theorie des Elektronenstoßes.

5) Thomson, Phil. Mag. **23**, 449, 1912.
6) Bohr, Zeitschr. f. Phys. **34**, 142, 1925.
7) Rosseland, Phil. Mag. **45**, 65, 1923.
8) Bothe, Handb. d. Physik **24**, 62.
9) v. Hippel, Ann. d. Phys. **87**, 1035, 1928.
10) Thomas, Proc. Cambr. **23**, 829, 1927.
11) Born, Zeitschr. f. Phys. **38**, 803, 1926.
12) Gaunt, Cambr. Proc. **23**, 732, 1927.
13) Elsasser, Zeitschr. f. Phys. **45**, 522, 1928.
14) Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930 (dort die ältere Lit.).
15) Williams, Phys. Roy. Soc. **130**, 310, 1931.
16) — Phys. Roy. Soc. **130**, 328, 1931.
17) Wentzel, Physik. Zeitschr. **29**, 321, 1928.

Experimentelle Methode (s. auch 1—3).

18) Langmuir und Jones, Phys. Rev. **31**, 357. 1928.
19) Smith, Phys. Rev. **36**, 1293, 1930.
20) Lawrence, Phys. Rev. **28**, 947, 1926.
21) Dempster, Phys. Rev. **11**, 316, 1918.
22) Bleakney, Phys. Rev. **34**, 157, 1929.
23) Bartels, Zeitschr. f. Phys. **47**, 61, 1928.
24) Bartels u. Gliwitzky, Zeitschr. f. Phys. **47**, 68, 1928.
25) Bartky und Dempster, Phys. Rev. **33**, 1019, 1929.
26) Kallmann und Rosen, Zeitschr. f. Phys. **61**, 332, 1930.
26a) Murawkin, Ann. d. Phys. **8**, 203, 1931.

Ionisierungsspannungen der Atome.

27) Joss, Handb. d. Exp. Phys. **22**, S. 222 ff.
28) Rabinowitsch u. Thilo, Zeitschr. f. phys. Chemie B. **6**, 284, 1930.
29) Grotrian, Graph. Darst. d. Spektra, Berlin, Springer 1928.
30) Pauling und Goudsmit, The Structure of line Spektra, McGraw-Hill Book Comp. New-York, 1930.
31) Landolt-Börnstein, Hauptbd. S. 844; 1. Erg.-Bd. S. 377; 2. Erg.-Bd. S. 567 (dort weitere Literatur).

Ultraionisationspotentiale.

32) Lawrence, Phys. Rev. **28**, 947, 1926 (*Hg*).
33) Morris, Phys. Rev. **32**, 447, 1928 (*Hg*).
34) Nielsen, Phys. Rev. **37**, 87, 1931 (*Hg*).
35) Smith, Phys. Rev. **37**, 100, 1931 (*Hg*).
36) Smith, Phys. Rev. **37**, 808, 1931 (*Hg*).
37) Haupt, Phys. Rev. **37**, 229, 1931 (*Hg*).
38) Hughes u. van Atta, Phys. Rev. **36**, 214, 1930 (*K* u. *Hg*).
39) Lawrence u. Eldersen, Phys. Rev. **34**, 1056, 1929 (*K*).

Ionisierungsspannungen von Molekülen.

40) Franck, Trans. Far. Soc. **21**, 1925.
41) Condon, Phys. Rev. **27**, 640, 1926; **28**, 1182, 1926; **32**, 858, 1928.
42) Burrau, Nat. **15**, 16, 1927 (H_2).
43) Finkelstein u. Horowitz, Zeitschr. f. Phys. **48**, 118, 1928 (H_2).
44) Richardson u. Davidson, Proc. Roy. Soc. **123**, 466, 1929 (H_2).
45) Bleakney u. Tate, Phys. Rev. **35**, 1180, 1930 (H_2).
46) Sponer, Zeitschr. f. Phys. **34**, 622, 1925 (N_2).
47) Turner und Samson, Phys. Rev. **34**, 747, 1929 (N_2).
48) Freudenberg, Zeitschr. f. Phys. **67**, 417, 1930 (Cs_2).
49) Mohler u. Boeckner, Bureau of Standard Journ. of Research **5**, 831, 1930 (Cs_2).
50) Landolt Börnstein, Hauptbd. S. 848, 1. Erg.-Bd. S. 382; 2. Erg.-Bd. 5, 568 (dort weitere Lit.).

Ionisation von Molekülen, verbunden mit Molekülzerfall.

a) Ionisation und Dissoziation in einem Elementarakt.

51) Bleakney, Phys. Rev. **35**, 1180, 1930 (H_2).
52) Dorsch u. Kallmann, Zeitschr. f. Phys. **44**, 565, 1928 (H_2, N_2).
52a) Turner und Samson, Phys. Rev. **34**, 743, 1929.
53) Vencov, C. r. **189**, 27, 279, 1073, 1929 (H_2).
53a) Vencov, Ann. de Phys. **15**, 131, 1931 (H_2).
54) Richardson, Proc. Roy. Soc. **113**, 368, 1927 (H_2).
55) Rusk, Phys. Rev. **29**, 354, 1927 (H_2).
56) Kallmann und Rosen, Zeitschr. f. Phys. **58**, 52, 1929 (N_2, O_2, CO, CO_2).
57) —— Zeitschr. f. Phys. **61**, 332, 1930 (O_2, C_2, CN).
58) Stueckelberg, Phys. Rev. **34**, 65, 1929 (O_2).
59) Lockrow, Astrophys. Journ. **63**, 205, 1926 (O_2).
60) Hogness und Harkness, Phys. Rev. **32**, 784, 1928 (J_2).
61) Smyth und Stueckelberg, Acta. Helv. **2**, 303, 1929 (O_2, CO_2).
62) Fruth, Phys. Rev. **31**, 614, 1928 (J_2).
63) Hogness u. Harkness, Phys. Rev. **32**, 936. 1928 (CO).
64) Mohler u. Foote, Phys. Rev. **29**, 141, 1927 (CO).
65) Duffendack u. Fox, Astrophys. Journ. **65**, 214, 1927 (CO).
66) Hogness u. Lunn, Phys. Rev. **30**, 26, 1927 (NO).
67) Smyth und Stueckelberg, Phys. Rev. **36**, 472, 1930 (CO_2).
68) —— Phys. Rev. **36**, 478, 1930 (NO_2, N_2O).
69) Barton u. Bartlett, Phys. Rev. **31**, 822, 1928 (H_2O).
70) Bartlett, Phys. Rev. **33**, 169, 1929 (H_2S, NH_3).
71) Waldie, Journ. Frankl. Inst. **200**, 507, 1925 (NH_3).
72) Hogness u. Kvalnes, Phys. Rev. **32**, 942, 1928 (CH_4).
73) Morris jr., Phys. Rev. **32**, 456, 1928 (CH_4).

1) Im Rahmen dieses Berichtes war es leider nicht möglich ein vollständiges Literaturverzeichnis zu geben.

74) Glockner, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2021, 1926 (CH_4).
75) Pietsch u. Wilcke, Zeitschr. f. Phys. **43**, 342, 1927 (CH_4).
76) — u. Schwab, Zeitschr. f. Phys. **55**, 231, 1929 (CH_4).
77) Dorsch u. Kallmann, Zeitschr. f. Phys. **60**, 376, 1930 (C_2N_2).
78) Ditchburn und Arnot, Proc. Roy. Soc. (*A*) **123**, 516, 1929 (K_2).

b) Zerfall durch strahlungslose Übergänge.

79) Bonhoeffer und Farkas, Zeitschr. f. phys. Chem. **134**, 337, 1927.
80) de Kronig, Zeitschr. f. Phys. **50**, 347, 1928.
81) Rice, Phys. Rev. **34**, 1451, 1929.
82) Villars und Condon, Phys. Rev. **35**, 1028, 1930.
83) Herzberg, Zeitschr. f. Phys. **61**, 604, 1930.

c) Zerfall durch Anregung von Zuständen ohne Gleichgewichtslage.

84) Condon und Smyth, Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 871, 1928.
85) Condon, Phys. Rev. **35**, 658, 1930.
86) Bleakney u. Tate, Phys. Rev. **35**, 658, 1930.
87) — Phys. Rev. **35**, 1180, 1930.
88) Lozier, Phys. Rev. **36**, 1285, 1930.
89) — Phys. Rev. **37**, 101, 1931.

Ionisation mit Anregung von Fluoreszenzlicht.

90) Turner, Phys. Rev. **34**, 747, 1929 (N_2).
91) Sponer, Zeitschr. f. Phys. **34**, 622, 1925 (N_2).
92) Dunkan, Astrophys. Journ. **62**, 145, 1925.
93) Lockrow, Astrophys. Journ. **63**, 205, 1926 (O_2).
94) Duffendack und Fox, Astrophys. Journ. **65**, 214, 1927 (CO).
95) Mohler und Foote, Phys. Rev. **29**, 141, 1927 (CO).
96) Lindh, Zeitschr. f. Phys. **67**, 67, 1931 (N_2).
97) Seeliger, Zeitschr. f. Phys. **2**, 405, 1921; **7**, 93, 1921.
98) Schaffernicht, Zeitschr. f. Phys. **62**, 106, 1930 (Hg).
99) Larché, Zeitschr. f. Phys. **67**, 440, 1931 (Zn, Cd).

Bildung mehrfach geladener Ionen.

100) Bleakney, Phys. Rev. **35**, 139, 1930 (Hg).
101) — Phys. Rev. **36**, 1303, 1930 (He, Ne, Ar).
102) Wien, Handb. d. Exp. Phys. XIV, S. 591.
103) Aston, Proc. Roy. Soc. **115**, 508, 1927.
103a) Aston, Phil. Mag. **40**, 628, 1920.
104) Conrad, Physik. Zeitschr. **31**, 888, 1930.
105) Jakobi, Physik. Zeitschr. **30**, 568, 1929.
106) Kallmann, Friedländer u. Rosen, Naturw. **19**, 510, 1931.

Ionisierung durch Auger-Prozesse.

107) Meitner, Zeitschr. f. Phys. **17**, 54, 1923.
108) Auger, C. R. **177**, 169, 1923.
109) — C. R. **180**, 65, 1925.
110) — Journ. d. Phys. **6**, 205, 1925.
111) Robinson, Proc. Roy. Soc. **113**, 282, 1927.
112) Auger, Ann. de Phys. **6**, 183, 1926.
113) Rudberg, Proc. Roy. Soc. **121**, 421, 1928.
114) Hornbostel, Ann. d. Phys. **5**, 991, 1930.

Geschwindigkeit der Sekundärelektronen in Gasen.

115) Whiddington und Jones, Phil. Mag. **6**, 889, 1928 (H_2).
116) Harnwell, Phys. Rev. **33**, 559, 1929 (H_2).
117) — Phys. Rev. **34**, 661, 1929 (H_2).
118) Withney, Phys. Rev. **34**, 923, 1929 (Hg).
119) Foard, Phys. Rev. **35**, 1187, 1930 (Hg).
119a) McMillen, Phys. Rev. **36**, 1034, 1930 (He).
120) Rudberg, Proc. Roy. Soc. **129**, 628, 1930 (N_2).
121) — Proc. Roy. Soc. **130**, 182, 1930 (CO, CO_2).
121a) Roberts und Whiddington, Proc. Leeds phil. Soc. **2**, 12, 1929 (O_2).

Ionisation an adsorbierter Gasschicht.

122) Wolfenden, Proc. Roy. Soc. **110**, 464, 1926.
123) Kistiakowsky, Journ. phys. chem. **30**, 1356, 1926.
124) — u. Taylor, Zeitschr. f. phys. Chem. **125**, 341, 1927.
125) Kallmann u. Bredig, Zeitschr. f. Phys. **43**, 16, 1927.
126) Kallmann und Rosen, Zeitschr. f. Phys. **58**, 52, 1929.

Ionisation an festen Körpern.

127) Lenard u. Becker, Handb. d. Exp. Phys. XIV, S. 215.
128) Bothe, Zeitschr. f. Phys. **54**, 161, 1929.
129) Rudberg, Proc. Roy. Soc. **121**, 421, 1928.
130) — Proc. Roy. Soc. **127**, 111, 1930.
131) — Proc. Roy. Soc. **129**, 652, 1930.
132) Richardsön, Proc. Roy. Soc. **128**, 63, 1930.
133) — u. Andrews, Proc. Roy. Soc. **128**, 1. 1930.
134) — u. Rao, Proc. Roy. Soc. **128**, 16, 1930.
135) — — Proc. Roy. Soc. **128**, 37, 1930.
136) Rao, Proc. Roy. Soc. **128**, 41, 57, 1930.
137) Richardson, Proc. Roy. Soc. **119**, 60, 1928.
138) — Proc. Roy. Soc. **119**, 531, 1928.
139) Baltruschat u. Starke, Phys. Zeitschr. **23**, 403, 1922.
140) Becker, Ann. d. Phys. **78**, 228, 1925.
141) — Ann. d. Phys. **78**, 253, 1925.
142) Krefft, Ann. d. Phys. **84**, 639, 1927.
143) — Phys. Rev. **31**, 199, 1928.
144) Stehberger, Ann. d. Phys. **86**, 825, 1928.
145) Wagner, Phys. Rev. **35**, 98, 1930.
146) Farnsworth, Phys. Rev. **31**, 405, 1928.
147) — Phys. Rev. **34**, 679, 1929.
148) — Phys. Rev. **36**, 1190, 1930.

Ionisierungswahrscheinlichkeit und Ausbeute.

a) beim Stoß langsamer Elektronen.

149) Hughes u. Klein, Phys. Rev. **23**, 450, 1924.
150) Jesse, Phys. Rev. **26**, 208, 1925.
151) Comptonu. v. Voorhis, Phys. Rev. **26**, 436, 1925.
152) — — Phys. Rev. **27**. 724, 1926.
153) v. Hippel, Ann. d. Phys. **87**, 1035, 1928.
154) Jones, Phys. Rev. **29**, 822, 1927, 1926.
155) Bleakney, Phys. Rev. **35**, 139, 1930.
156) Funk, Ann. d. Phys. **4**, 149, 1930.
157) Smith, Phys. Rev. **36**, 1293, 1930.
158) Bleakney, Phys. Rev. **36**, 1303, 1930.
159) Kunz u. Hummel, Phys. Rev. **35**, 123, 1930.
159a) Smith, Phys. Rev. **37**, 808, 1931.

b) beim Stoß schneller Elektronen.

160) Kirchner, Handb. d. Exp. Phys. Bd. 24, S. 114 ff.
161) Lorenz, Zeitschr. f. Phys. **51**, 71, 1928.
162) — Proc. Nat. Ac. **14**, 582, 1928.
163) Nikolas, Phys. Rev. **29**, 619, 1927.
164) Rumb, Zeitschr. f. Phys. **43**, 254, 1927.
165) Webster, Proc. Nat. Ac. **14**, 330, 339, 1928.
166) — Proc. Nat. Ac. **14**, 679, 1928.
167) — Phys. Rev. **37**, 115, 1931.
168) Wisshak, Ann. d. Phys. **5**, 507, 1930.
169) Kuhlenkampf, Physik. Zeitschr. **30**, 777, 1930.
170) Eisl, Ann. d. Phys. **3**, 277, 1929.
171) Ishino, Phil. Mag. **32**, 202, 1916.
172) Jönsson, Zeitschr. f. Phys. **43**, 845, 1927.

(Eingegangen 25. März 1931.)

VORTRÄGE VON DER 13. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN–SACHSEN–SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 31. MAI UND 1. JUNI 1931 IN JENA.

Max Wien (Jena), Über Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Elektrolyten bei Hochfrequenz.

Die Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von Elektrolyten bei Hochfrequenz wurde zur experimentellen Prüfung der Debye-Falkenhagenschen Theorie untersucht. Es wurde die Barrettermethode angewandt und mit einem Röhrensender Ströme von den Wellenlängen 10, 20 und 40 m erzeugt. Die Messungen wurden systematisch an Lösungen verschiedener Konzentration, insbesondere an Magnesiumsulfat und Bariumferrizyanid ausgeführt.

Es ergab sich eine gute Übereinstimmung mit der Debye-Falkenhagenschen Theorie des Zeiteffektes für die Leitfähigkeit. Weiter zeigt es sich, daß die Dielektrizitätskonstante stets mit der Konzentration zunimmt, und diese Zunahme annähernd proportional der Wurzel aus der Konzentration ist; auch ist ein Zeiteffekt entsprechend der Theorie vorhanden. Die Abweichungen, welche bei stärkeren Konzentrationen sowohl bei der Leitfähigkeit als bei der Dielektrizitätskonstante gegenüber der Theorie hervortraten, lassen sich vielleicht daraus erklären, daß für die maßgebende Relaxationszeit bei stärkeren Konzentrationen ein höherer Wert in Betracht kommt, als bei sehr verdünnten Lösungen.

Über die Untersuchungen wird in Kürze in den Annalen der Physik eingehender berichtet werden.

Max Wien (Jena), Über den Spannungseffekt der Leitfähigkeit bei starken und schwachen Säuren. (Nach Versuchen von I. Schiele.)

Der Spannungseffekt ist bisher an Säuren nur wenig untersucht worden. Ich stellte deshalb Herrn Schiele die Aufgabe, den Spannungseffekt bei starken und bei schwachen Säuren zu messen. Da wegen der großen Beweglichkeit des H-Ions der Effekt ziemlich klein ausfallen mußte, so wurde die Methode noch etwas verfeinert, so daß die Beobachtungsfehler nur Bruchteile von 1 Promille betrugen. Ich will auf die Einzelheiten hier nicht näher eingehen, sondern nur anführen, daß der Spannungseffekt bei starken Säuren klein war und durchaus der Theorie entsprach. Es wurden zweiwertige Säuren bei verschiedenen Konzentrationen mit einer einwertigen Säure verglichen. Die Ergebnisse bei

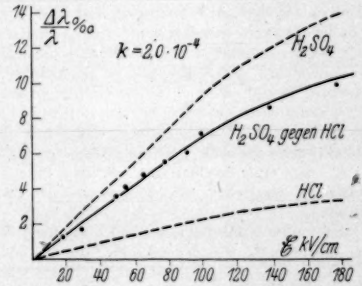


Fig. 1.

Schwefelsäure gegen Salzsäure zeigt die Fig. 1. Der Spannungseffekt geht bei Feldern von 100000 bis 200000 Volt/cm bis zu ungefähr 10 Promille und ist bei den verschiedenen zweiwertigen Säuren annähernd gleich.

Wir erwarteten, daß bei den schwachen Säuren derselbe Effekt eintreten würde, da ja die Ionenwolken nur von den Ionen herrühren, während die nicht ionisierten Moleküle einflußlos bleiben mußten. Das Ergebnis war aber ein

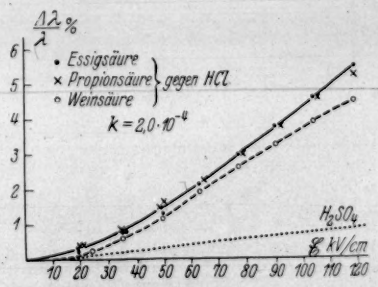


Fig. 2.

ganz anderes. Es zeigten sich bei den schwachen Säuren sehr große Effekte von etwa der 5 bis 10fachen Größe des Effektes bei starken Säuren. In Fig. 2 sind die Ergebnisse für Essigsäure, Weinsäure und für Propionsäure dargestellt. Die dritte

Kurve unten entspricht der Schwefelsäure mit dem normalen Spannungseffekt. Der Effekt ist viel zu groß, als daß er durch Ionenwolken erklärt werden könnte. Das kann auch daraus entnommen werden, daß der Debye-Falkenhagensche Zeiteffekt, der immer mit dem Spannungseffekt Hand in Hand geht, bei diesen schwachen Säuren wie sowohl im Leipziger Institut wie hier festgestellt wurde, nicht merklich verschieden war von dem bei starken Säuren. Man könnte auch daran denken, daß durch Ionenstoß die Hydratation der Ionen verringert und damit ihre Geschwindigkeit vermehrt wird. Aber es handelt sich bei der schwachen Säure wie bei der starken wesentlich um das H-Ion, und es ist nicht einzusehen, warum diese Wirkung bei der schwachen Säure eintreten sollte, bei der starken nicht. Es scheint nur übrig zu bleiben, daß durch die hohen Felder die Zahl der Ionen vermehrt wird, d. h., daß eine Stoßionisation in den Flüssigkeiten in ähnlicher Art erfolgt wie bei den Gasen.

Es mußte zunächst untersucht werden, wie die Erscheinung von der gelösten Substanz, insbesondere ihrem Dissoziationsgrad abhängt. Geeignete Objekte für diese Untersuchung waren die verschiedenen Formen der Essigsäure. Ich zeige in Fig. 3 die Resultate für die gewöhnliche

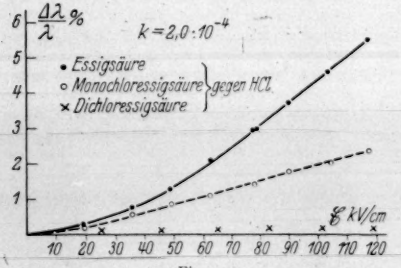


Fig. 3.

Essigsäure, die Monochloressigsäure und die Dichloressigsäure zunächst für mittlere Konzentrationen. Die Wirkung steigt offenbar stark mit Abnahme des Dissoziationsgrades an. Von der Konzentration war sie bei nicht zu schwacher Konzentration verhältnismäßig wenig abhängig. Die Zunahme des Effektes mit der Spannung ist ähnlich wie bei dem gewöhnlichen Spannungseffekt: die Kurven krümmen sich langsam, so daß sich der Effekt nicht proportional dem Quadrat der Spannung, sondern langsamer erhöht. Ganz besonders stark war diese Krümmung der Kurve bei geringen Konzentrationen, so daß hier schon eine Sättigung einzutreten scheint. Als Beispiel bringe ich die Fig. 4 von Monochloressigsäure bei der Konzentration $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Mol. pro Liter. Die Sättigung erklärt sich z. T. daraus, daß durch die Stoßionisation die noch vorhandene Zahl der Moleküle vermindert wird, also eine Verarmung an Molekülen eintritt. Wenn

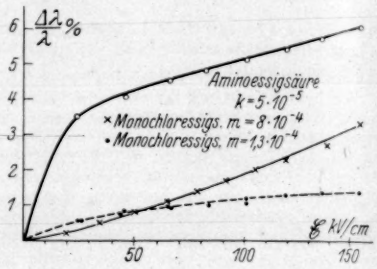


Fig. 4.

sich bei Verstärkung des Feldes die Leitfähigkeit immer weiter vermehrt, so würden wir schließlich vollständige Dissoziation und die entsprechende Leitfähigkeit erreichen, und man könnte auf diese Weise den wahren Dissoziationsgrad messen. In dem obigen Beispiel scheint der Grenzeffekt schon einigermaßen sichtbar zu sein und würde sich zu etwa 2 Proz. ergeben. Der Dissoziationsgrad für die betreffende Verdünnung beträgt jedoch etwa 93 Proz. Bei völliger

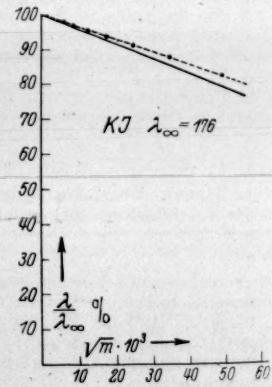


Fig. 5.

Dissoziation durch Stoßionisation hätte sich mithin ein Grenzeffekt von 7 Proz. ergeben müssen. Also ist der Verlauf der Kurve nicht so leicht zu deuten. Vielleicht tritt schnelle Rekombination ein und

verhindert die völlige Dissoziation. Von Interesse ist die Frage, ob die Rekombinationszeit mit der im vorigen Vortrag besprochenen Relaxationszeit in Beziehung steht.

Die Erscheinung ist eigentlich bei unseren Messungen des Spannungseffektes bereits früher beobachtet und veröffentlicht worden und zwar in der Arbeit von Herrn Bauer über den Spannungseffekt in Azeton als Lösungsmittel[1]). Ich möchte das hier zum Schluß noch zeigen und zwar zunächst den Konzentrationseffekt und dann den Spannungseffekt.

Aus den Kurven für den Konzentrationseffekt (Fig. 5) ist zunächst zu entnehmen, daß *KI* sich normal wie ein starker Elektrolyt verhält. Der beobachtete Konzentrationseffekt — ausgezogene Gerade — weicht nur wenig von der nach Debye-Onsager berechneten punktierten Geraden ab. Ganz anders bei *LiBr* (Fig. 6). Die

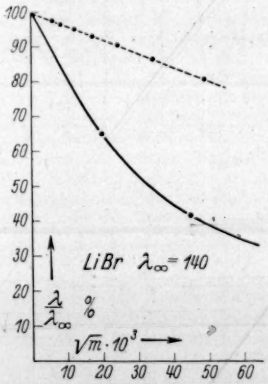


Fig. 6.

beobachtete stark ausgezogene Kurve liegt viel tiefer als die berechnete gestrichelte und ist stark gekrümmt. Offenbar liegt ungenügende Dissoziation vor. Dementsprechend zeigt der Spannungseffekt (Fig. 7) bei *KI* normalen Verlauf und sogar starke Näherung an den Grenzeffekt, der ziemlich gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. Bei *LiBr* steigt der Spannungseffekt stark an und erreicht bei 200000 Volt/cm den 5 bis 10fachen Wert von *KI*. Bei konzentrierteren Lösungen zeigt *LiBr* noch keine merkliche Krümmung der Kurven, wohl aber bei der verdünnteren Lösung. Aus dem Konzentrationseffekt kann man schließen, daß bei $m = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ 70—80 Proz. dissoziert sind. Für 200000 Volt/cm würde bei geradem Verlauf eine Steigerung um etwa 20 Proz. eintreten. Die Kurve biegt aber nach unten ab und wir erhalten nur etwa 12 Proz. Steigerung der Leitfähigkeit. Offenbar macht sich hier schon eine Verarmung an Molekülen merklich, weil ja etwa die Hälfte davon bei den hohen Feldern bereits dissoziert ist.

Bei den 1,2 wertigen Salzen ist in Azeton der Spannungseffekt noch viel größer, z. B. hat

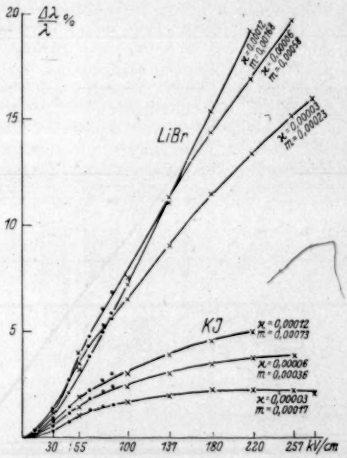


Fig. 7.

Herr Dr. Bauer bei Lösungen von $CoCl_2$ und $Co(NO_3)_2$ 30—40 Proz. Steigerung der Leitfähigkeit beobachtet. Offenbar ist bei diesem Lösungsmittel das Gleichgewicht sehr labil.

Das Ganze ist noch wenig übersichtlich, vor allem, weil man über den mechanischen Vorgang der Dissoziation so wenig weiß. Man kann entweder eine direkte Ionisierung eines Moleküls durch Ionenstoß annehmen, oder auch eine Trennung von durch die Wärmebewegung gelockerten Ionen eines Moleküls durch das starke Feld. Auch sonst drängt sich eine große Zahl von Fragen auf. Wie hängt der Effekt von der gelösten Substanz und vom Lösungsmittel ab? Wie ist der Verlauf mit der Spannung? Bei welcher minimalen Spannung beginnt er merklich zu werden? Wie hängt er von der Konzentration, der Temperatur, der Stoßzeit ab? und vieles andere. Jedenfalls scheint mir die Erscheinung einen weiteren Weg zur Erforschung der Natur der Lösungen zu bieten.

1) Ann. d. Phys. 5. Folge, Bd. **6**, 268, 1930.

W. Messerschmidt (Halle a. d. S.), Eine neue Methode zur Bestimmung des Emanationsgehaltes der Atmosphäre.

Die Methode beruht auf direkter Leitfähigkeitsmessung der in einer Ionisationskammer komprimierten Außenluft. Die Luft wird durch das Kupferrohr S aus 20 m Höhe angesaugt, getrocknet und in der Ionisationskammer durch den Kompressor K auf 20 Atmosphären komprimiert. Die Ionisationskammer faßt 8 Liter und ist ähnlich der von W. S. Pforte beschriebenen Kammer[1]) gebaut. Zum Schutz gegen Umgebungsstrahlung und gegen weiche durchdringende Strahlung ist sie mit 12 cm Blei abgeschirmt. Die Messung des Ionisationsstromes geschieht mit einem kleinen Duanten-Elektrometer[2]) in Kompensationsschaltung. Die Aufladung des Auffängers A

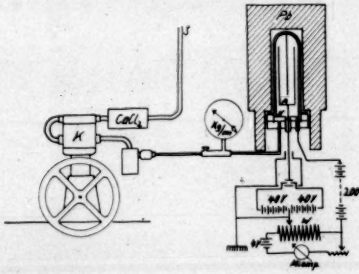


Fig. 1

wird durch den Kompensationswalzenwiderstand W durch Influenzieren über das Schutznetz N kompensiert.

Der Ionisationsstrom setzt sich im wesentlichen aus den α-Ionisationen der $RaEm$, des RaA und RaC' zusammen. Rückgang der Sättigung und Zunahme der Emanationsmenge durch die Kompression ergeben bei 200 Volt Feldspannung ein Maximum des Ionisationsstromes zwischen 17 und 20 Atmosphären, so daß sich Temperatur- und Barometerkorrektionen des Meßraumes erübrigen. Die Apparatur wird mit einem Präparat der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (4×10^{-9} $gr\,Ra$) geeicht[3]). Der Restwert wird mit alter inaktiver Druckluft bestimmt. Man kann die Messung bereits nach 2 (nicht, wie allgemein üblich ist, nach 3) Stunden ausführen, da der radioaktive Anstieg nach dieser Zeit 98 Proz. des Maximalwertes erreicht hat. Die Meßgenauigkeit ist bedingt durch die Schwankung der harten durchdringenden Strahlung, deren Anteil am gesamten Ionisationsstrom

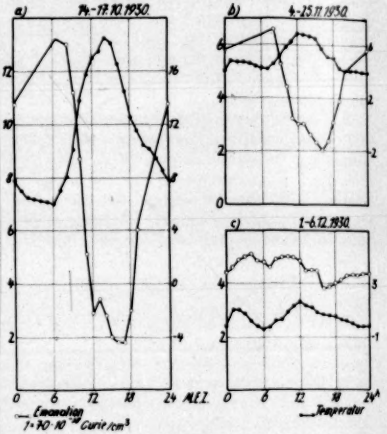


Fig. 2

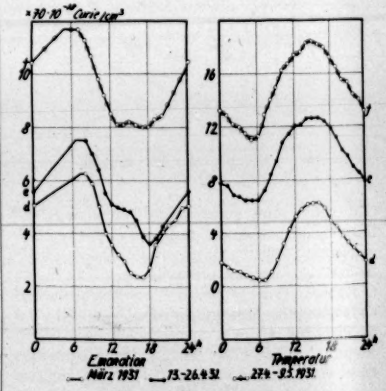


Fig. 3

im Mittel etwa 70 Proz. beträgt. Die Schwankung durch den Barometereffekt[1]) der Strahlung

1) W. S. Pforte, Zur Struktur der Ultrastrahlung I. Zeitschr. f. Phys. **65**, 92, 1930.

2) K. Engel und W. S. Pforte, Ein vereinfachtes Duantenelektrometer, Physik. Zeitschr. **32**, 81, 1931.

3) P. Ludewig und E. Lorenser, Über die Verwendbarkeit von Radium- und Urannormallösungen für Emanationsmessungen. Zeitschr. f. Phys. **13**, 284, 1923 und **21**, 258, 1924.

1) G. Hoffmann und F. Lindholm, Registrierbeobachtungen der Heßschen Ultra-γ-Strahlung auf Muottas Muraigl, Gerlands Beiträge zur Geophys. **20**, 12, 1928; W. S. Pforte, Zur Struktur der Ultrastrahlung I und II.

(etwa 3 Proz.) kann korrigiert werden; die größte Schwankung der Einzelwerte von 1 Proz. bleibt bestehen und bewirkt eine mittlere Ungenauigkeit der Emanationsmeßwerte von etwa 4 Proz.

Meßergebnisse: Es wurde festgestellt, daß mit Zunahme der Trockenheit des Erdbodens, bedingt durch Zunahme der mittleren Tagestemperatur im Verlauf der Jahreszeiten, der Emanationsgehalt der Atmosphäre ansteigt. Ferner wurde ein charakteristischer täglicher Gang des Emanationsgehaltes gefunden. Das Maximum stellt sich früh zur Zeit des Sonnenaufgangs ein, das Minimum am Nachmittag zwischen 15 und 17 Uhr. Diese Erscheinung läßt sich durch die täglichen Konvektionsströmungen der Luft erklären: Die am Erdboden lagernde, an Emanation reichere Luft strömt durch die Sonnenerwärmung in höhere Schichten, so daß bis zum Temperaturmaximum am Nachmittag eine Abnahme des Emanationsgehaltes eintritt. Sodann erfolgt bei sinkenden Tagestemperaturen wieder eine Anreicherung der Emanation in Erdnähe, die bis zum Sonnenaufgang andauert. Fig. 2 und 3 zeigen Mittelwertskurven längerer Meßreihen. In Fig. 2 sieht man, wie entsprechend der Größe der täglichen Temperaturschwankung (bedingt durch den Witterungscharakter, a) heiteres Wetter, b) meist bedeckter Himmel, c) Nebel) eine Schwankung im Emanationsgehalt auftritt; in Fig. 3, wie mit zunehmender mittlerer Tagestemperatur (innerhalb derselben Jahreszeit, d) März, e) April, f) Anfang Mai) der Emanationsgehalt ansteigt, die Emanationsschwankung dagegen bei gleicher Temperaturschwankung dieselbe Größe behält.

Die ausführliche Veröffentlichung erscheint demnächst.

Halle a. d. Saale, Institut für experimentelle Physik.

Th. Heiting (Halle a. d. S.), Vergleich einer Arbeit von G. Hoffmann über den Comptoneffekt bei γ-Strahlen mit der neueren Theorie.

In einer von G. Hoffmann durchgeführten Untersuchung des Comptoneffektes (Zeitschr. f. Phys. **36**, 251, 1926) wurde die durch 1 cm *Pb* gefilterte γ-Strahlung eines Radiumpräparates in Kohle gestreut und die von der Kohle ausgehende Sekundärstrahlung auf ihre Wellenlänge in Abhängigkeit vom Streuwinkel untersucht. Die λ-Bestimmung geschah durch Absorptionsmessungen an Blei, indem aus den gemessenen μ-Werten auf λ geschlossen wurde (siehe Originalarbeit). Es ergab sich Übereinstimmung mit der Compton-Debyeschen Theorie unter Extrapolation einer effektiven Grundwellenlänge von 23 *XE*.

Zu einer wesentlich kleineren Wellenlänge gelangt man, wenn man in der Gleichung $\mu = f(\lambda) = \tau + \sigma$ für σ die Formel von Klein-Nishina wählt (Zeitschr. f. Ph. 52, 853 (1929)). Eine wenn auch weniger starke Verkleinerung der Wellenlänge ergibt sich weiterhin, wenn man für τ die von L. H. Gray (Proc. of the Cambr. Ph. S. 27, I, 1931) angegebene empirische Formel benutzt. Die neue Kurve für $\mu = f(\lambda)$ liegt höher als die von Hoffmann benutzte (gestrichelt gezeichnete) und weicht bei 10 *XE* bereits um 100 Proz. von dieser ab (Fig. 1). Die aus ihr entnommenen

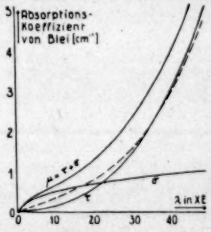


Fig. 1.

λ-Werte zeigen dann eine gute Übereinstimmung mit der Compton-Debyeschen Theorie hinsichtlich ihrer Streuverteilung, wenn eine effektive Grundwellenlänge von 16 *XE* extrapoliert wird (Fig. 2). Dieses Ergebnis beseitigt die Widersprüche, die mit den Wellenlängenbestimmungen

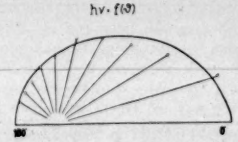


Fig. 2.

aus der Elektronengeschwindigkeit bestanden (Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **28**, 8, 1927). Die jetzt noch etwa vorhandene Abweichung kann durch tertiäre photoelektrische und Streu-Prozesse erklärt werden.

H. Senftleben, Die Einwirkung elektrischer und magnetischer Felder auf das Wärmeleitvermögen von Gasen.

Die in dieser Zeitschrift 31, 961, 1930 angegebenen Untersuchungen über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf das Wärmeleitvermögen von Gasen sind weitergeführt und auf einatomige Gase ausgedehnt worden. An einem solchen Gase (Natriumdampf) war keine merkliche Einwirkung eines Magnetfeldes festzustellen. Wenn eine solche da sein sollte, so ist ihre Größenordnung mindestens um eine Zehnerpotenz kleiner als beim Sauerstoff.

Weiterhin wurde das Wärmeleitvermögen von Gasen in elektrischen Feldern untersucht und eine deutliche Zunahme des Wärmeleitvermögens beim Anlegen eines elektrischen Feldes festgestellt. Dieser Effekt ist durch das Quadrat der Feldstärke bestimmt, nimmt stark mit dem Druck des Gases zu und steigt mit abnehmender Temperatur desselben. Qualitativ läßt er sich durch eine im elektrischen Felde eintretende Assoziation der Gasmoleküle deuten.

Lothar Rohde (Jena), Gasentladungen bei sehr hohen Frequenzen.

Die Spannung, die nötig ist, eine Gasentladung bei Hochfrequenz aufrecht zu erhalten, fällt mit wachsender Frequenz, was besonders durch die Arbeit von F. Kirchner[1]) gezeigt worden ist. Eine Erweiterung der Kirchnerschen Messungen zu kürzeren Wellen hat ergeben, daß für eine Reihe von Gasen bei $\lambda = 4{,}5$ m das Minimum erreicht ist, d. h. daß eine weitere Verkürzung der Welle kein Fallen der Brennspannung mehr verursacht. Die kürzeste Welle, die verwendet wurde, betrug 2 m. Die Untersuchung der reinen Frequenzabhängigkeit für optimalen Druck hat gezeigt, daß die Frequenzabhängigkeit der Zünd- und Brennspannung nur zwischen 10^6 und 10^8 Hertz wesentlich ist.

In der Tabelle sind die kleinsten Spannungen angeführt. Die Werte gelten für eine Welle von 2,16 m und einen Elektrodenabstand von 19 mm. Die Genauigkeit beträgt 0,5 Volt.

Es sind die zugehörigen Drucke mit angeführt, um zu zeigen, daß man in niedrigen Drucken arbeiten kann, was für spektrale Untersuchungen oft wichtig ist. In Neon, Argon, Sauerstoff und Quecksilber erhält man bei einer Spannung von 500 Volt ($\lambda = 4$ m) noch bei 10^{-3} mm eine lichtstarke Entladung.

Wie man aus der Tabelle sieht, liegen die Hochfrequenzspannungen, deren äquivalente Gleichspannung noch niedriger ist, unter der Ionisierungs- und zum Teil sogar unter der Anregungsspannung. Die Entstehung ausreichender Elektronengeschwindigkeiten kann durch „Elektronenpendelung" erklärt werden.

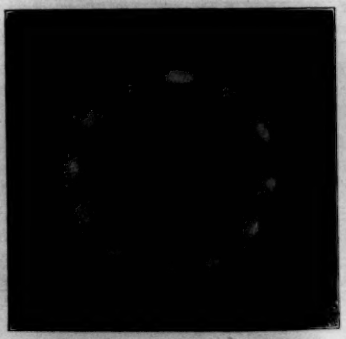
1) F. Kirchner, Ann. d. Phys. **77**, 287, 1925.

Tabelle der minimalen Brennspannungen für eine Welle von 2,16 m.

	Brennspannung[1])	Druck · (min *Hg*)
Luft	14	0,02
O	12,0	0,015
N	12,5	0,015
H	15,5	0,02
He	16	0,35
Ne	11	0,5
A	8,5	0,05
Hg	5,0	0,01

In der Hochfrequenzentladung entstehen starke Raumladungen. Verbindet man die Innenelektroden eines Entladungsgefäßes durch ein Milliamperemeter und unterhält die Entladung mit Außenelektroden, so fließt ein Strom. Die Richtung des Stromes hängt von der Verteilung der Entladung in bezug auf die Elektroden ab. Bei starker Unsymmetrie konnten Ströme von 50 mA erhalten werden.

Elektrodenlose Ringentladungen lassen sich bei sehr kurzen Wellen mit großer Sauberkeit herstellen, da der Schwingungskreis nur aus einer Windung besteht. Man erhält Ringentladungen schon mit Strömen von 5 A. ($\lambda = 4$ m). Große Ströme ergeben Entladungen sehr großer Helligkeit. Mit Neon konnte ein Lichtstrom von 400 Lm. vorgeführt werden. Mit Gasgemischen lassen sich Entladungen zeigen, die in sich aufgeteilt sind. Diese Aufteilung in helle und dunkle



1) Die Spannungen wurden mit einer Kompersationsmeßmethode gemessen. Siehe L. Rohde, Zeitschr. f. techn. Phys. **12**, 263, 1931.

Stellen, die mit dem Auge gut zu sehen ist, wird durch die gewöhnliche photographische Platte nicht wiedergegeben. Erst die Verwendung panchromatischer Platten und Vorschalten eines Rotfilters vor das Objektiv ergaben die in der Figur gezeigte Aufnahme. Die Aufteilung, die stets aufgeht, beginnt zu rotieren, wenn man einen Magneten in die Nähe bringt. Die Rotationsgeschwindigkeit hängt von der Stärke des Magnetfeldes ab. Durch Umpolen des Magneten kann man die Richtung ändern.

Die Aufteilung, die scheinbar nur spektral vorhanden ist, läßt vermuten, daß die Aufteilung durch am Ort pendelnde Elektronen erfolgt, unter Ausbildung starker Raumladung. Die Abstände der Unterteilungen stimmen größenordnungsmäßig mit der errechneten Pendelweglänge überein.

Eine ausführliche Arbeit über die Entladungen bei sehr hohen Frequenzen erscheint demnächst.

Jena, 2. Juni 1931, Techn. Phys. Inst.

M. Herzberger (Jena), Über Anwendung der Grundgesetze der geometrischen Optik auf andere Variationsprobleme der Physik.

Auf der Gautagung in Leipzig 1929 hatte Verfasser[1]) ein allgemeines Gesetz der geometrischen Optik aus dem Brechungsgesetz abgeleitet, das sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen als ein recht brauchbares Handwerkszeug erwies, mit dessen Hilfe nicht nur ein einheitlicher Aufbau der geometrischen Optik glückte, sondern das sich auch als so anpassungsfähig erwies, in einer Unzahl von Einzelproblemen fast ohne Rechnung das allgemeine Resultat aufzuweisen.

Die Beschäftigung mit den Arbeiten W. R. Hamiltons legte den Versuch nahe, den Gedanken des großen irischen Mathematikers und Physikers folgend die Ergebnisse auf allgemeinere Variationsprobleme zu übertragen. Der Versuch, das allgemeine Gesetz aus dem Satz von Fermat abzuleiten, brachte zunächst eine Enttäuschung der persönlichen Eitelkeit; von diesem Standpunkt aus bedeutet der obige Satz eine ziemlich naheliegende Umformung des Variationsintegrals unter Benutzung der Eulerschen Differentialgleichungen. Diese Umformung war tatsächlich als Durchgangsformel in einer Anzahl von Lehrbüchern der Variationsrechnung zu finden, ohne daß aber ihre Wichtigkeit erkannt worden wäre. Es zeigte sich, daß die ganze Weierstraß-Kneisersche Feldtheorie, das Hilbertsche Unabhängigkeitsintegral, die Enveloppensätze von Kneser, die neueren Abbildungssätze von Carathéodory und vieles andere sich aus der verallgemeinerten Formel ohne Rechnung ablesen ließen, ja durch sie teilweise ihre Bedeutung erst deutlich zeigten. Selbstverständlich vermittelten nun die seither in der Optik gefundenen Resultate auch hier neue Erkenntnisse. Es ist leicht einzusehen, daß hierdurch auch die Behandlung der Kristalloptik durchsichtiger zu gestalten ist, immer am geschicktesten in enger Annäherung an die Gedankenwelt Hamiltons.

Daß für andere mathematische Variationsprobleme wie z. B. für die Theorie der geodätischen Linien neue fruchtbare Erkenntnisse gewonnen werden, wird an dieser Stelle vielleicht nicht so interessieren; für den Kenner der Variationsrechnung ist es leicht einzusehen, daß auch die komplizierteren Aufgaben der Variationsrechnung, wie das isoperimetrische Problem, die Lagrangeschen und Mayerschen Probleme sich hier einfügen lassen.

Die Behandlung mechanischer Probleme unter Benutzung des Hamiltonschen Prinzips und der Methoden der Variationsrechnung ist vor allen Dingen durch die Entwicklung der Quantenmechanik wieder in den Blickpunkt der Aufmerksamkeit gerückt.

In der Entwicklung der hier interessierenden Gedankengänge sind in der Himmelsmechanik vor allem durch die Arbeiten Poincarés und die Aufstellung der Integralinvarianten Fortschritte erzielt worden, die den anderen Wissenschaften bisher noch nicht zugute gekommen sind. Auch diese Gesetzmäßigkeiten lassen sich sofort aus der Grundformel ablesen.

Die Integralinvarianten zeigen eine gewisse innere Verwandtschaft mit den Integralsätzen von Stokes in der Theorie der Vektorfelder. Es glückte, auch diese Theorie in das System einzufügen und dadurch auch einen koordinatenfreien und etwas anschaulicheren Zugang zur Vektoranalysis beliebiger Räume anzubahnen. Darüber soll zum Schluß des Vortrages einiges gesagt werden. Bevor wir nun das allgemeine Gesetz hinschreiben und aus ihm die grundlegenden Ergebnisse ziehen wollen, seien noch einige Bemerkungen zur Behandlung des mechanischen Problems erlaubt

Der mechanische Zustand eines konservativen Systems sei durch n Koordinaten q_i und die zugehörigen Geschwindigkeiten q'_i gegeben. Dann besagt das Energieintegral, daß bei jeder Zustandsänderung die Energie konstant bleibt. Man konstruiert in der Quantenmechanik nun einen n dimensionalen Raum, der nur Zustände enthält, die zu demselben Wert des Energieintegrals gehören und betrachtet die Energie dann, ebenso wie in der Optik die Wellenlänge als Parameter. Dieser Betrachtungsweise — sie geht wohl auf Jacobi zurück —, die allerdings

[1]) Diese Zeitschrift **30**, 165, 1929.

in der Quantenmechanik die größten Erfolge errungen hat, haftet etwas Gekünsteltes an. Verfasser möchte es jedenfalls einmal zur Diskussion stellen, ob man nicht die mechanischen Vorgänge natürlicher wie im folgenden im $n+1$ dimensionalen Raum betrachtet[1]).

Wir wollen jetzt die grundlegenden, überall gültigen Gesetze zusammenstellen.

Gegeben sei

$$\delta E = \delta \int H(q_i, q_i', t)\, dt = 0 \qquad (1)$$

q_i' bedeute hierin die Ableitung nach t. Wir homogenisieren, indem wir q_i und t als Funktionen eines neuen Parameters τ ansetzen. Bezeichnen wir die Ableitungen nach τ durch einen Punkt, setzen $t = q_{i+1}(\tau)$ und

$$L(q_i, \dot{q}_i) = \dot{q}_{i+1} H\left(q_i, q_{i+1}, \frac{\dot{q}_i}{\dot{q}_{i+1}}\right) \qquad (2)$$

dann wird

$$\delta E = \delta \int L\, d\tau \qquad (3)$$

und L ist hierin in den $\dot{q}_i$ eine homogene Funktion erster Ordnung, die der Eulersche Homogenitätsrelation

$$\sum \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i = L \qquad (4)$$

genügt. Wir führen den Vektor $\mathfrak{n}$ mit den Koordinaten $\frac{\delta L}{\delta \dot{q}_i}$ ein und bezeichnen ihn als Normalen oder Impulsvektor; die Euler-Lagrangeschen Gleichungen des Problems sind

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\delta L}{\delta \dot{q}_i}\right) \qquad (5)$$

und der allgemeine Satz schreibt sich wie folgt: Seien $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{a}'$, $\mathfrak{a} + d\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{a}' + d\mathfrak{a}'$ zwei Paare von Nachbarpunkten auf zusammengehörigen Extremalen, so ist die Änderung dE des Variationsintegrals beim Übergang von einem Punktepaar auf das andere gegeben durch

$$dE = \mathfrak{n}'\, d\mathfrak{a}' - \mathfrak{n}\, d\mathfrak{a} \qquad (6)$$

Satz (6) gilt, da für beliebige Strahlen, für jede Mannigfaltigkeit. Der Ausdruck rechts ist daher stets ein totales Differential in den Variablen, die die Mannigfaltigkeit eindeutig charakterisieren. Insbesondere bekommt man aus (6) für eine beliebige zweiparametrige Mannigfaltigkeit

$$\mathfrak{n}_u \mathfrak{a}_v - \mathfrak{n}_v \mathfrak{a}_u = \mathfrak{n}_u' \mathfrak{a}_v' - \mathfrak{n}_v' \mathfrak{a}_u'. \qquad (7)$$

Trägt man auf den Extremalen durch einen Punkt konstante Werte von E auf, so kommt man zu den Wellenflächen (Transversalenflächen)

$$\mathfrak{n}'\, d\mathfrak{a}' = 0 \qquad (8)$$

1) Herr Prof. P. Debye machte mich darauf aufmerksam, daß eine derartige Behandlungsweise in Arbeiten von P. Dirac vorgenommen sei.

die in jedem Punkt auf den Normalenvektoren (nicht notwendig auf den Extremalen selbst) senkrecht stehen. Betrachten wir einen Raumteil derart, daß durch jeden Punkt nur eine dieser Extremalen geht, so haben wir nach Kneser und Hilbert ein Feld. In einem Feld ist E in jedem Punkt eindeutig bestimmt. Man erkennt:

$$\int_1^2 \mathfrak{n}\, d\mathfrak{a} = E_2 - E_1 \qquad (9)$$

ist in einem Feld vom Integrationswege unabhängig (das Hilbertsche Unabhängigkeitsintegral!).

Sei eine geschlossene Kurve $\mathfrak{a}(u)$ gegeben und durch jeden Punkt eine Extremale (also eine Extremalenröhre), und schneiden wir die Röhre durch eine zweite Kurve, so gilt wegen (6)

$$\oint \mathfrak{n}\, d\mathfrak{a} = \oint \mathfrak{n}'\, d\mathfrak{a}'. \qquad (10)$$

(10) gibt eine der von Poincaré gefundenen Integralinvarianten. Eine weitere Invariante findet man, indem man für eine zweiparametrige Schar (7) integriert

$$\iint (\mathfrak{n}_u \mathfrak{a}_v - \mathfrak{n}_v \mathfrak{a}_u)\, du\, dv = \iint (\mathfrak{n}_u' \mathfrak{a}_v' - \mathfrak{n}_v' \mathfrak{a}_u')\, du\, dv. \qquad (11)$$

In das Gebiet der Enveloppensätze gehört folgender Tatbestand: Gegeben sei eine einparametrige Schar von Extremalen, die eine Enveloppe haben. Sei $\mathfrak{a}'$ die Enveloppe, $\mathfrak{a}$ eine Transversale, dann folgt

$$\int \mathfrak{n}'\, d\mathfrak{a}' = E_2 - E_1 = \int_{\text{Env.}} L\, ds \qquad (12)$$

oder, wenn man $L\, ds = dE$ als Maßbestimmung einführt: Man erhält die orthogonalen Trajektorien, wenn man die Enveloppe im Sinn obiger Maßbestimmung abwickelt.

Zum Schluß sei noch kurz das den Vektorfeldern entsprechende Variationsproblem skizziert. In jedem Punkt sei ein Vektor $\mathfrak{b}(x, y, z)$ gegeben. Wir betrachten das Variationsproblem, das durch

$$\int L\, ds = \int \mathfrak{b}\, d\mathfrak{r} = \int \mathfrak{b}\mathfrak{t}\, ds \qquad (13)$$

gegeben ist. $\mathfrak{t}$ sei der Einheitsvektor in der Richtung $\dot{q}_i$. Die zu (13) gehörigen Eulerschen Differentialgleichungen arten aus (ihre Hessische Determinante verschwindet identisch). Ist $\mathfrak{b}$ ein Gradientenfeld, so ist jede Kurve Extremale, sonst nur die durch den Objektpunkt gehende Wirbellinie. Trotzdem gelten alle oben angegebenen Gesetzmäßigkeiten. $\mathfrak{n}$ wird gleich $\mathfrak{b}$. Der Satz von Stokes ergibt sich aus (10) und (11) leicht, da es genügt, ihn für den Schnitt einer Wirbelröhre mit einer Ebene zu beweisen, da ja beide Integralwege beliebig auf der Wirbel-

röhre verschoben werden können. Die Helmholtzschen Wirbelsätze folgen u. a., wenn man ein zeitlich veränderliches Vektorfeld betrachtet.

Das Ziel dieses Vortrages wäre erreicht, wenn er die Physiker, die sich mit Problemen der Variationsrechnung, sei es auf dem Gebiet der Thermodynamik oder des Elektromagnetismus oder wo immer beschäftigen, darauf aufmerksam macht, daß in den Einzeluntersuchungen auf dem Gebiet der geometrischen Optik, Variationsrechnung und Dynamik, ein reicher Schatz von überall verwendbaren Erkenntnissen verborgen liegt, der unter Benutzung der Formel (6) fast mühelos zutage gefördert werden kann.

G. Joos und I. Damaschun (Jena), Über den Ramaneffekt in anorganischen Komplexsalzlösungen.

Während der Ramaneffekt zum Studium organischer Verbindungen sehr weitgehend benützt wird, liegen bisher fast keine Untersuchungen an anorganischen Koordinationsverbindungen vor, obwohl gerade für derartige Komplexe der Ramaneffekt fast das einzige Mittel zum experimentellen Nachweis darstellt. Denn ein großer Teil dieser Koordinationsverbindungen wird lediglich auf Grund von Analogien mit bekannten Verbindungen angenommen. Dazu gehören z. B. die Aquo-Komplexe der Elemente der Eisengruppe, deren Existenz auf Grund der großen physikalischen und chemischen Ähnlichkeit der wässerigen Lösungen und wasserhaltigen Salze mit den Amminoverbindungen angenommen wird. In der Tat fällt ja die Ähnlichkeit einer Lösung von $CuSO_4$ mit der tiefblauen Lösung von $Cu(NH_3)_4\ SO_4$ schon äußerlich ins Auge, während die Absorption der freien Ionen im fernen U.V. liegt. Wir stellten uns daher die Aufgabe, durch Nachweis der Eigenschwingungen der Aquo-Verbindungen die Existenz und die Ähnlichkeit mit den Amminoverbindungen zu verifizieren.

Die Versuchsanordnung entsprach im wesentlichen der von Kohlrausch[1]) benützten: In der einen Brennachse eines spiegelnden elliptischen Zylinders befand sich die erregende Hg-Lampe, in der andern das in Längsdurchsicht beobachtete Versuchsrohr. Der Kühlmantel konnte mit verschiedenen Filterflüssigkeiten gefüllt werden zwecks Absorption unerwünschter Strahlung. Mit einem Spektrographen der Öffnung 1 : 4,8 brauchte man trotz der großen Lichtstärke der Anordnung mitunter Belichtungszeiten von 24 Stunden. Diese langen Belichtungszeiten wurden hauptsächlich durch die bei den meisten Objekten vorhandene Färbung verursacht. Für einen Teil der Aufnahmen stellte die Firma Zeiss eine noch lichtstärkere Anordnung zur Verfügung, wofür insbesondere Herrn Dr. Hansen bestens gedankt sei.

Ergebnisse: Bei keinem der in wässeriger Lösung untersuchten Salze, bei denen man die Existenz definierter Hydrate annimmt, konnte eine Ramanlinie nachgewiesen werden, welche dem Aquokomplex zukommt. Bei den Sulfaten wurden als Eigenfrequenzen des SO_4-Komplexes die Linien 9,1; 10,2; 16,6; 23,3 μ festgestellt. Diese Linien entsprechen bis auf eine kleine Verschiebung den von Schaefer[1]) bei den festen Sulfaten gefundenen, sie weichen dagegen erheblich ab von den Werten, die Holländer und Williams[2]) für die Lösungen angeben.

Bei den entsprechenden Amminoverbindungen wurde dagegen bis auf zwei Stoffe eine in der Nähe von 25 μ gelegene Eigenschwingung gefunden, welche dem Komplex selbst zukommt. Im einzelnen liegt diese Schwingung folgendermaßen:

$Cu(NH_3)_4SO_4$	24,8 μ	innerhalb der Fehler-
$Cu(NH_3)_4Cl_2$	24,5 μ	grenzen identisch
$Zn(NH_3)_6SO_4$	23,4 μ	
$Cd(NH_3)_6Cl_2$	29,5 μ.	

Eine frisch hergestellte, überschüssigen NH_3 enthaltende Lösung von $Zn(NH_3)_6Cl_2$ ergab ebenso wie eine frische Lösung von $Zn(NH_3)_6SO_4$ eine Ramanlinie entsprechend 23,4 μ. Nach einigen Monaten zeigte die Lösung eine Verschiebung der Linie nach 24,5 μ. Es ist denkbar, daß eine Umwandlung in den Komplex $Zn(NH_3)_4$ stattgefunden hatte.

Keine charakteristischen Ramanlinien gaben die Amminoverbindungen von Nickel und Silber, während bei den Kobaltsalzen die störende Färbung eine Entscheidung unmöglich machte.

Die Eigenschwingung der NH_3 Gruppe ist in den Komplexen ein wenig nach langen Wellen verschoben. Während eine Lösung von Ammoniak die Linien 3,1; 3,0; 2,9 μ gab, erscheint in dem wegen seiner Farblosigkeit am besten zu untersuchenden $Zn(NH_3)_6SO_4$ die stärkste Linie bei 3,1 μ, die zweitstärkste bei 3,0, während die schwächste nicht mehr nachzuweisen war.

Die Lösung einer als $Zn(NH_3)_6Cl_2$ gekauften Substanz ergab im Gegensatz zu der selbst her-

1) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Studien zum Ramaneffekt. Sitzb. d. Akad. d. Wissenschaften in Wien, Abt. IIa, Bd. **138**, 1. u. 2. Heft, 1929.

1) Cl. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Untersuchungen über den R. E. an Kristallen. Zeitschr. f. Phys. **65**, 289, 1930.

2) A. Hollaender und J. W. Williams, Phys. Rev. **34**, 994, 1929.

gestellten eine Eigenschwingung bei 36,5 μ. Die chemische Untersuchung ergab indes, daß es sich um das Salz $(NH_4)_4(ZnCl_6)$ handelte. In einer einfachen $ZnCl_2$-Lösung tritt nun ebenfalls eine Schwingung auf, welche mit 35,1 μ innerhalb der hier ziemlich großen Meßfehler mit der oben erwähnten übereinstimmt. Dies entspricht der Vermutung der Chemiker, daß der Komplex $(ZnCl)_6^{----}$ in einer $ZnCl_2$-Lösung vorhanden ist. $CdCl_2$ gab dagegen keine Ramanlinien.

Was nun die Deutung der Ergebnisse betrifft, so darf man aus dem Fehlen der Ramanlinien bei den Hydraten doch wohl nicht auf die Nichtexistenz dieser Verbindungen schließen. Denn es gibt zahlreiche Möglichkeiten, welche das Fehlen von Ramanlinien erklären können. Wenn z. B. infolge der losen Bindung nur eine Anregungsstufe der Oszillation existiert, so kommt nach der bekannten Formel für die Intensität von Ramanlinien keine Ramanfrequenz zustande. Aber auch bei einer gewissen Unschärfe der Linien würden sie der Beobachtung entgehen.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über eine photoelektromotorische Kraft in Kupferoxydul-Kristallen.

Von H. Dember.

Am Kupferoxydul sind drei Arten von lichtelektrischer Wirkung bekannt. Erstens der äußere lichtelektrische Effekt, bei dem Elektronen von der Oberfläche emittiert werden. Zweitens die lichtelektrische Vergrößerung der inneren Leitfähigkeit und drittens die Erzeugung einer photoelektromotorischen Kraft im Innern der Substanz. Auf die Existenz einer solchen elektromotorischen Kraft weisen schon Beobachtungen von Kennard und Dieterich[1]) hin.

Nach den Arbeiten Langes, Schottkys und seiner Mitarbeiter wird das Zustandekommen der photoelektromotorischen Kraft der Wirksamkeit einer Sperrschicht zugeschrieben. Sie verwenden meist auf Mutterkupfer „aufgewachsenes" Kupferoxydul in einer Stärke von wenigen Zehntelmillimetern.

Sehr viel dickere (10—14 mm) Kupferoxydulschichten stehen in den natürlichen Kupritkristallen zur Verfügung. Versuche über die Erregung photoelektromotorischer Kräfte in derartigen Kristallen sollen im folgenden beschrieben werden.

Ein wohlausgebildetes Kupritoktaeder von 8,5 mm Kantenlänge war zwischen 2 Messingkontaktzylindern in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise eingespannt und auf einer optischen Prismenbank aufgebracht worden. Die Klemmschrauben K_1 und K_2 waren mit einem Drehspulgalvanometer von $2{,}2 \times 10^{-10}$ Amp./mm Empfindlichkeit verbunden. Das Licht fiel senkrecht zur Verbindungslinie zweier gegenüberstehender Ecken A und B ein und das Einfallslot stand senkrecht zur Kante CD. Als Lichtquelle diente sowohl eine Quecksilberlampe wie eine Bogenlampe und schließlich eine Wolframfadenglühlampe.

Bei Beleuchtung des Kristalls ließen sich sofort Ströme von der Größe $45—70 \times 10^{-10}$ Amp. beobachten. Die Ausschläge erfolgten ohne das „Kriechen", wie man es von den Messungen des inneren lichtelektrischen Effekts her kennt und bei ruhig brennender Lampe stellte sich ein dauernd konstanter Ausschlag ein. Es war jedoch zuerst schwierig, einen reproduzierbaren Wert des Ausschlages nach einer Verdrehung des Kristalls zu erhalten, auch wenn alle sonstigen Umstände, wie Lichtstärke und Abstand von der Lichtquelle konstant gehalten waren. Es ließen sich z. B. leicht Ausschläge nach Veränderung der Kristallstellung der Lichtrichtung gegenüber in verschiedenem Sinne erhalten.

Um dieses Verhalten aufzuklären wurde der Kristall so angeordnet, daß er um eine Axe drehbar war, die senkrecht zur Stromrichtung im Kristall und auch zur Lichtrichtung stand, daß er also um die Kante CD der Fig. 1 drehbar war. Wurde nun der Kristall um diese Kante um etwa 55 Grad gedreht, so kam er in die in Fig. 2 dargestellte Lage mit der Lichtrichtung senkrecht AC.

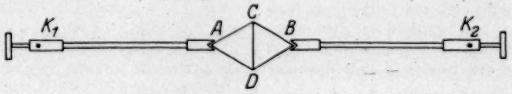


Fig. 1.

1) H. Kennard u. E. O. Dieterich, Phys. Rev. (2), 9, 58, 1916.

Fand die Drehung von der Ausgangslage ab um 55 Grad im entgegengesetzten Sinne statt, so wurde die zweite Lage erreicht mit der Lichtrichtung senkrecht BC.

In allen Fällen, gleichgültig, welche Ecken die Elektroden trugen, war die Stromrichtung in Stellung (1) und (2) einander entgegengesetzt, wenn auch nicht immer gleich groß, jedoch exakt

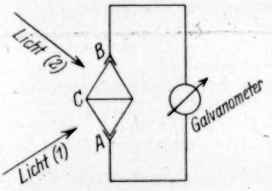


Fig. 2.

reproduzierbar. In der Lage (1) hatte der Elektronenstrom die Strömungsrichtung $A \rightarrow B$ innerhalb des Kristalls. In der Lage (2) floß der Elektronenstrom von $B \rightarrow A$. Die elektromotorische Kraft betrug bei Belichtung mit einer 500-Wattlampe in 30 cm Abstand 0,15 Volt.

Es lag nahe, die direkte und ungleiche Belichtung der Grenzfläche zwischen Elektrode und Kristall in beiden Fällen als Ursache der Stromumkehr anzusehen. In der Lichtrichtung (1) der Fig. 2 erhält zweifellos die Berührungsstelle der Elektrode A mehr Licht als B. Das Umgekehrte gilt für die Lichtrichtung (2).

Um eine Entscheidung darüber herbeizuführen, ob die direkte Belichtung der Kontaktstellen eine Rolle spiele, wurde ein besonders

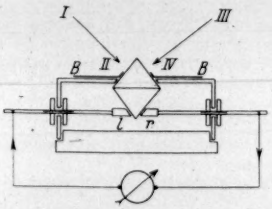


Fig. 3.

großer und schöner Cu_2O-Kristall (Kantenlänge etwa 12 mm) in der Weise in eine Hartgummizelle eingebracht, wie es die Fig. 3 zeigt.

Eine der Kristallkontur sorgfältig angepaßte Blende $B\,B$ und kleine schwarze Wattestreifen schlossen den Innenraum der Zelle lichtdicht ab. Durch Hineinbringen von Stücken hochempfindlicher photographischer Platten wurde die Lichtdichtigkeit geprüft. Der große Kristall selbst ließ mit den Augen in seiner ganzen Dicke keine Lichtdurchlässigkeit erkennen. Die herausragende Ecke schimmerte bei Beleuchtung von der Seite gesehen rot durch. Der Abstand der Elektroden, die dem Kristall im Innern anlagen, betrug 8 mm.

Hatte das eintretende Licht die Richtung I → II, so traten die Elektronen bei der Elektrode r aus dem Kristall aus und die Elektronenströmung hatte die mit Pfeilen gekennzeichnete Richtung. Sobald die Zelle mit dem Kristall um etwa 110 Grad gedreht worden war, so daß das einfallende Licht die Richtung III → IV bekam, so floß der Elektronenstrom im entgegengesetzten Sinne. Die beobachteten Ströme waren bei Belichtung mit einer 500 Watt-Wolfram-Glühlampe in 30 cm Abstand im Mittel 5×10^{-8} Amp.[1]). Diese Versuche zeigen, daß es nicht notwendig ist, die Elektroden direkt zu belichten.

Man muß mit dem Schluß vorsichtig sein, daß die geringe Lichtmenge, die durch den dicken Kristall hindurch die Elektrode in der

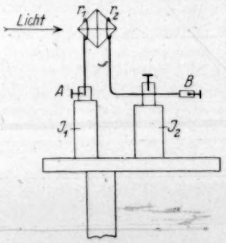


Fig. 4.

Lichtrichtung trifft, den Übergang der Elektronen vom Kristall zur Elektrode veranlaßt, also einen „Hinterwandeffekt" nach Schottky hervorruft. Das zeigt deutlich die nächste Versuchsanordnung, Fig. 4.

Der Kristall, entweder ein Cu_2O-Oktaeder (Kantenlänge 8,5 mm) oder auch ein größeres Rhombendodekaeder mit Oktaeder oder auch ein großes Rhombendodekaeder (Abstand zweier paralleler Flächen = 11 mm) ist federnd zwischen die beiden Messingringe r_1 und r_2 gespannt. Die Ringe haben eine lichte Weite von 6 mm. Die Verbindung zum Galvanometer geschah durch die Klemmschrauben A und B. J_1 und J_2 sind Bernsteinisolatoren.

Das Licht fiel hier durch einen Ring hindurch auf den Kristall. Zweifellos bekommen, wenn

1) Der Kurzschlußstrom, durch Kompensation über 1 Ω gemessen, war 5×10^{-8} Amp.

die Verhältnisse so liegen, wie es die Fig. 4 zeigt, die Berührungspunkte von r_1 mit dem Kristall mehr Licht als bei r_2. Wäre es ein reiner „Hinterwandeffekt" so müßte der Elektronenstrom vom Kristall nach r_1 fließen. Das Ergebnis war, daß bei allen Versuchen, die Elektronenrichtung im Innern des Kristalls mit der Lichtrichtung übereinstimmt. Das gleiche ergibt sich, wenn das Oktaeder nicht mit je einer Ecke in r_1 und r_2 sitzt, sondern die Ringe an zwei gegenüberliegenden Flächen angepreßt werden. Im letzteren Falle war die photoelektromotorische Wirkung 1,2 mal größer als vorher.

Um weiter zu zeigen, daß die Annahme einer Sperrschicht nicht hinreicht, um die Stromrichtung zu erklären, dienten noch die beiden folgenden Versuche.

Um die Lichtmenge, die auf den Ring r_2 (s. Fig. 4) fällt, nach Möglichkeit zu schwächen, wurden zwei Kristalle zusammen zwischen r_1 und r_2 gepreßt, so daß sie eine Kristallstrecke von rund 20 mm Länge bildeten. Der hierbei entstehende Elektronenstrom floß wieder im Sinne des Lichtes.

Weiter wurden die Elektroden in der Weise angeordnet, wie es die Fig. 5 zeigt.

Der Kristall war fest in einen Hartgummiring eingepaßt und lichtdicht eingekittet. Hier konnten die Elektroden nicht vom Licht direkt getroffen werden, so daß der „Hinterwandeffekt" bei E_1 stärker sein würde als bei E_2, d. h. im Innern des Kristalls würde der resultierende Elektronenstrom von E_2 nach E_1 gehen; tatsächlich fließt der Elektronenstrom umgekehrt.

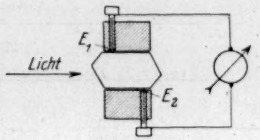


Fig. 5.

Der senkrechte Abstand von E_1 bis E_2 war 6 mm. Alles spricht dafür, daß der Richtung des Lichtes eine ausschlaggebende Rolle zukommt.

Die Entstehung einer elektromotorischen Kraft innerhalb des Kristalls kann durch Licht nur dann eintreten, wenn das Licht imstande ist, Elektronen freizumachen, so daß diese im Innern zu diffundieren vermögen. Durch die längs des Lichtweges erfolgende Lichtabsorption ändert sich die Elektronenkonzentration in der Weise, daß an der Eintrittsstelle die maximale Konzentration herrscht und diese dann in der Lichtrichtung proportional der in jedem Raumteil absorbierten Lichtmenge abnimmt. Das so erzeugte Konzentrationsgefälle treibt die Elektronen in Richtung des Lichtes. Diese Anschauung schließt die Mitwirkung einer Sperrschicht nicht aus. Nur ist eine solche allein zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen nicht hinreichend.

Physikalisches Institut der Techn. Hochschule Dresden, Mai 1931.

(Eingegangen 27. Mai 1931.)

Über zirkulare Polarisation beim Ramaneffekt.

Von W. Hanle.

Bald nach der Entdeckung der frequenzverschobenen Streustrahlung ist auch ihre Polarisation untersucht worden. Raman und seine Schule, Pringsheim und Mitarbeiter, Cabannes u. a.[1]) haben festgestellt, daß bei Beobachtung senkrecht zum Primärstrahl ein Teil der Ramanlinien unpolarisiert, andere teilweise, unter Umständen auch nahezu vollständig polarisiert sind. Auch verkehrte Polarisation von Ramanlinien ist bei Quarz und SO_3 gefunden worden. In der im folgenden mitgeteilten Untersuchung wurde statt linear polarisiertes zirkular polarisiertes Licht eingestrahlt. Dann ist bei Beobachtung senkrecht zum Primärstrahl nichts anderes zu erwarten als bei Bestrahlung mit natürlichem Licht. In Richtung des Primärstrahls hingegen oder entgegengesetzt dazu war zunächst anzunehmen, daß das Streulicht entweder die gleiche Art der zirkularen Polarisation hat oder unpolarisiert ist. Man vergleiche etwa die entsprechenden Verhältnisse bei der Fluoreszenzstrahlung verdünnter Gase. Bestrahlt man Quecksilberdampf mit zirkularem Licht der Linie 2537 und beobachtet in derselben oder in der entgegengesetzten Richtung, so ist das Fluoreszenzlicht ebenfalls zirkular polarisiert, und

1) S. Venkateswaran, Ind. I. Phys. **3**, 105, 1928.
A. Carelli, P. Pringsheim und B. Rosen, Zeitschr. f. Phys. **51**, 511, 1928.
I. Cabannes, C. R. **187**, 654, 1928.
G. P. Pokrowski, Zeitschr. f. Phys. **52**, 148, 1929.
I. Cabannes, C. R. **188**, 249, 1929.
A. C. Menzies, Phil. Mag. **8**, 504, 1929.
I. Cabannes, Trans. of the Farad. Soc. 813, 1929.
S. Bhagavantam, Ind. I. Phys. **5**, 59 und 603, 1930.

zwar bleibt der Drehsinn der Zirkularpolarisation beim Fluoreszenzakt erhalten. Wird also entgegengesetzt zur Primärstrahlung beobachtet, so kehrt sich infolge der Umkehrung der Richtung natürlich auch der Sinn der zirkularen Polarisation um: Bei Einstrahlung von links zirkular polarisiertem Licht ist das Fluoreszenzlicht in diesem Fall rechts zirkular polarisiert. Wir wollen dies als „richtige Zirkularpolarisation" bezeichnen.

Zur Untersuchung der Polarisation der Streustrahlung bei zirkularer Einstrahlung wurde folgende Versuchsanordnung benutzt: Das Streugefäß war ein 1 m langes Glasrohr mit aufgeblasener planen Endplatte. Als Lichtquelle diente eine kleine Quarzquecksilberlampe für end-on-Beobachtung. Die Quecksilberdampfstrahlung wurde vermittelst einer Linse schwach konvergent gemacht, durchsetzte einen großen Nicol und ein $\lambda/4$ Glimmerplättchen und dann das gesamte Streugefäß in der Längsrichtung. Die entgegengesetzt zum Primärstrahl gestreute Strahlung ging zunächst durch das gleiche $\lambda/4$ Blättchen, wurde durch ein Spiegelchen seitlich abgelenkt, durch einen Kalkspat in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen zerlegt und durch einen Kondensor auf den Spalt eines lichtstarken Spektrographen konzentriert.

Schon die erste untersuchte Substanz, Tetrachlorkohlenstoff, zeigte einen unerwarteten Effekt: wohl war die stärkste der Ramanlinien ($\Delta\nu = 459$) bei links zirkular polarisierter Einstrahlung wie erwartet rechts zirkular polarisiert (infolge der Umkehrung der Strahlrichtung zwischen Einstrahlung und Beobachtung, siehe oben). Hingegen waren die anderen Linien links zirkular polarisiert. Bei diesen hatte sich also der Rotationssinn der Zirkularpolarisation beim Streuakt umgekehrt. Wir wollen diesen Fall als „verkehrte Zirkularpolarisation" bezeichnen. Weitere Untersuchungen anderer organischer Substanzen ergaben ebenfalls Linien mit verkehrter Zirkularpolarisation. Als Beispiel soll uns Chloroform dienen. Die Beobachtungen, wie sie aus einer einzigen Spektralaufnahme gewonnen werden können, sind in Tabelle I zusammengestellt. In Spalte 1 ist die Wellenlänge, in Spalte 2 die Frequenz der Ramanlinien, in Spalte 3 ihre Intensität angegeben, in Spalte 4 die erregende Linie und in Spalte 5 die Frequenz der Molekülschwingung, endlich in Spalte 6 die hier beobachtete Zirkularpolarisation (r: richtig zirkular pol.; v: verkehrt zirkular pol.; st: stark pol.; g: gut pol.; m: mäßig pol.; sch: schwach pol.; u: unpol.). Man sieht, daß $\Delta\nu = 263$ 5mal vorkommt und zwar jedesmal mit verkehrter Zirkularpolarisation. $\Delta\nu = 366$ ist 3mal richtig

Tabelle I.

Ramanlinie			Erregende Linie	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation
λ	$\nu_{vak.}$	Int.			
4610,5	21684	4	4047	3021	r (m)
4603,6	21716	1	4358	1222	v
4509,3	22170	3	4358	768	v
4489,0	22270	8	4358	668	r (st)
4478,2	22324	1	4347	671	r
4429,1	22572	7	4358	366	r (g)
4417,1	22633	0	4347	362	u oder r
4408,9	22675	6	4358	263	v (st)
4309,6	23198	4	4358	— 260	v
4290,8	23299	3	4358	— 361	r
4256,6	23486	2	4047	1219	v
4235,6	23603	1	4358	— 665	r
4192,2	23847	2	4047	669	r
4175,2	23944	3	4047	761	v
4159,3	24037	6	4047	668	r (st)
4140,0	24148	3	4077	368	r
4121,7	24255	2	4077	261	v
4118,6	24273	1	3663	3017	r
4103,9	24360	3	3650	3029	r
4090,1	24445	4	4047	260	v
4004,5	24965	3	4077	— 260	v

Tetrachlorkohlenstoff CCl_4.

Ramanlinien		lin. Pol. (Querbeobacht.) $I_\perp : I_\parallel$	lin. Pol. Längsbeobachtung	zirkulare Pol.	Zahl der beob. Linien
$\Delta\nu$	Int.				
217	8	0,75	sch	v (st)	3
313	8	0,8	sch	v (st)	3
459	10	0,1	st	r (st)	4
762	6	0,75	sch	v (st)	2
792	6	0,75	sch	v (st)	2

Chloroform $HCCl_3$.

Ramanlinien		lin. Pol. Querbeobacht. $I_\perp : I_\parallel$	lin. Pol. Längsbeobachtung	zirkulare Pol.	Zahl der beob. Linien
$\Delta\nu$	Int.				
263	3	0,73	u	v	5
366	5	0,22	st	r	3
668	5	0,13	st	r (st)	5
768	1	0,5	sch	v	2
1222	0	0,2	—	v	2
3025	3	0,22	m	r	3

Benzol C_6H_6.

Ramanlinien		lin. Pol. (Querbeobacht.) $I_\perp : I_\parallel$	lin. Pol. Längsbeobachtung	zirkulare Pol.	Zahl d. beob. Linien
$\Delta\nu$	Int.				
603	8	1	u	v	1
991	10	$< 0{,}05$	st	r (st)	4
1176	5	—	—	r	1
1592	5	1	—	v (st)	1
3046	3	1	—	v	3
3060	10	0,35	m	r (sch)	3

polarisiert. Die als unpolarisiert oder ganz schwach polarisiert befundene Ramanlinie $\nu = 22633$, welche durch Streuung der schwachen Quecksilberlinie 4347 entsteht, besitzt so schwache Intensität, daß sie im kontinuierlichen Grund des Streuspektrums fast verschwindet und wohl deswegen keine Polarisation zu erkennen ist. $\Delta\nu = 668$ wurde 5mal richtig polarisiert, $\Delta\nu = 768$ 2mal verkehrt, $\Delta\nu = 1222$ ebenfalls 2mal falsch und $\Delta\nu = 3029$ 3mal verkehrt zirkular polarisiert gemessen.

Die so an verschiedenen organischen Substanzen gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Frequenzdifferenzen der Ramanlinien gegen die erregende Linie eingetragen, in der zweiten Spalte ihre Intensität und in der dritten Spalte ihre Polarisation, wie sie bei Beobachtung senkrecht zum Primärstrahl von anderen Autoren gemessen worden ist. In der vierten und fünften Spalte sind die hier gewonnenen Ergebnisse bei Längsbeobachtung zu finden und zwar in der vierten Spalte für linear polarisierte Einstrahlung und in der fünften Spalte für zirkular polarisierte Einstrahlung. In der letzten Spalte ist angegeben, aus wieviel verschiedenen Ramanlinien der gleichen Molekülschwingung das Ergebnis gewonnen wurde. Bei den Messungen wurde das Hauptgewicht auf die Zirkularpolarisation gelegt. Daher wurde jeweils nur eine Aufnahme mit linearer Einstrahlung gemacht, hingegen mehrere Aufnahmen mit zirkularer Einstrahlung, so daß die Resultate für Zirkularpolarisation sehr sicher sind.

Wir können folgende Regeln aufstellen:

1. Der Charakter und, soweit sich schon übersehen läßt, auch der Grad der Zirkularpolarisation ist der gleiche für alle Ramanlinien, welche der gleichen Molekülschwingung zuzuordnen sind; insbesondere haben Stokessche und Antistokessche Linien die gleiche Zirkularpolarisation.

2. Die Ramanlinien größter Intensität sind bei linearer Einstrahlung im allgemeinen stark linear polarisiert ($I_\perp/I_\parallel < 0{,}5$); bei zirkularer Einstrahlung zeigen sie richtige zirkulare Polarisation.

3. Diejenigen Ramanlinien, welche bei linear polarisierter Einstrahlung unpolarisiert oder wenigstens stark depolarisiert sind ($I_\perp/I_\parallel > 0{,}5$), sind bei zirkularer Einstrahlung verkehrt zirkular polarisiert.

4. Die Zahl der verkehrt zirkular polarisierten Ramanlinien sowie die Stärke der zirkularen Polarisation der einzelnen Linien ist bei den verschiedenen Substanzen ganz verschieden. Je symmetrischer das streuende Molekül ist, desto größer ist die Zahl der verkehrt zirkular polarisierten Ramanlinien und desto stärker scheint der Polarisationsgrad zu sein. Man vergleiche etwa CCl_4 und $HCCl_3$. CCl_4 weist eine außerordentlich hohe Wahrscheinlichkeit für verkehrte Zirkularpolarisation auf, bei $HCCl_3$ ist dies schon weniger ausgeprägt. Sehr günstig für das Auftreten verkehrter Zirkularpolarisation liegen auch die Verhältnisse bei C_6H_6, während bei $C_6H_5CH_3$ und $C_6H_4(CH_3)_2$ die verkehrte zirkulare Polarisation schon seltener ist.

5. Entsprechende Linien verschiedener Substanzen zeigen die gleiche Zirkularpolarisation. So haben die Linien $\Delta\nu = 762$ bei Tetrachlorkohlenstoff und $\Delta\nu = 768$ bei Chloroform verkehrte Zirkularpolarisation. Das gleiche gilt für $\Delta\nu = 620$ bei Toluol und $\Delta\nu = 603$ bei Benzol, sowie $\Delta\nu = 1604$ bei Xylol und $\Delta\nu = 1592$ bei Benzol.

Diese Regeln haben sich bei einer großen Zahl anderer Substanzen noch weiter bestätigt. So zeigt Acetylentetrachlorid die infolge seines symmetrischen Baues erwartete Häufigkeit der verkehrten Zirkularpolarisation, während ganz unsymmetrische Moleküle wie Methylalkohol oder Aceton je höchstens eine einzige verkehrt zirkular polarisierte Linie haben. Vergleichende Untersuchungen verschiedenster organischer und anorganischer Substanzen sind im Gange.

Zur Diskussion der Erscheinung der verkehrten Zirkularpolarisation wählen wir als Beispiel CCl_4. Dieses Molekül besitzt 4 Hauptschwingungen, welche den 4 beobachteten Ramanfrequenzen entsprechen (die Doppellinie $\Delta\nu = 762$ und $\Delta\nu = 792$ als eine Schwingung gerechnet). Von diesen ist nach den vorliegenden Beobachtungen die stärkste $\Delta\nu = 459$ richtig zirkularpolarisiert, d. h. das Molekül nimmt bei einem Streuakt, bei welchem diese Schwingung angeregt wird, keinen Drehimpuls auf. Diese Schwingung besteht aus einer einfachen Pulsation des Kohlenstoffatoms gegen das gesamte Chlor-Tetraeder. Alle anderen Ramanfrequenzen sind falsch zirkular polarisiert. Wird also beim Streuakt eine der drei anderen Schwingungen angeregt, so findet eine Übertragung von Drehimpuls auf das Molekül statt.

Jena, Physikalisches Institut, Mai 1931.

Über eine neue Lichtquelle für Untersuchungen im Blauen und Ultravioletten.

Von Willi M. Cohn.

Inhaltsangabe. Es wird gezeigt, daß an metallischem Thorium, welches mit Kathodenstrahlen bombardiert wird, bei bestimmten Anregungsbedingungen eine blaue Leuchterscheinung beobachtet wird. Das Spektrum der blauen Leuchterscheinung ist kontinuierlich und erstreckt sich mindestens von 2200 bis 6000 ÅE; nach photographischen Bestimmungen liegt das Intensitätsmaximum bei 4500 ÅE. — Thoriumlampen, bei welchen mit Stoßionisation in ähnlicher Weise wie bei Röntgen-Ionenröhren gearbeitet wird und welche als offene oder abgeschmolzene Rohre betrieben werden, werden beschrieben und Mikrophotometerkurven von Thoriumspektren wiedergegeben.

I. Einleitung.

In einer kurzen Mitteilung wurde von F. Rother und W. M. Cohn[1]) über das Auftreten einer Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe berichtet, welche unter bestimmten Anregungsbedingungen an Thoriummetall bei Kathodenstrahlbombardement beobachtet wird. Über Untersuchungen an Thorium im Hochvakuum und in Gegenwart von Gasen wird ausführlich an anderer Stelle von W. M. Cohn[2]) [3]) berichtet.

Das Spektrum der blauen Leuchterscheinung erwies sich sowohl im Hochvakuum als auch in Gegenwart von Gasen als kontinuierlich; es erstreckt sich weit ins Ultraviolett. Es wurde nun untersucht, ob die Möglichkeit besteht, die blaue Leuchterscheinung am Thorium als Lichtquelle für spektrographische Untersuchungen und für Bestrahlungen zu verwenden.

Im folgenden wird zunächst auf die neu entwickelte „Thoriumlampe" und das von ihr erhaltene Spektrum eingegangen. Über Absorptionsmessungen mit dieser Lampe an Gläsern berichten W. M. Cohn und C. Andresen-Kraft[4]), über Bestrahlungsversuche an Ergosterin W. Hirsch und W. M. Cohn[5]). — Bezüglich der Theorie der hier beobachteten Erscheinungen sei auf die ausführlichen Veröffentlichungen[2]), [3]) verwiesen, sowie auf die dort wiedergegebenen zahlreichen Spektren und Kurven.

II. Thoriumlampe.

Nach den Untersuchungen von W. M. Cohn[3]) ergab es sich, daß die blaue Leuchterscheinung an Thorium auch in Gegenwart von Gasen auftritt, wenn Thorium als Anode mit Kathodenstrahlen (unter definierten Anregungsbedingungen) bombardiert wird. Besonders einfache Arbeitsbedingungen liegen vor, wenn die Anregung in einem Rohr mit geringem Vakuum — etwa 0,5 bis 5×10^{-3} mm Hg — mit Hilfe von Elektronen erfolgt, welche durch Stoßionisation ausgelöst werden, somit unter ähnlichen Verhältnissen gearbeitet wird wie bei einem Röntgen-Ionenrohr (etwa nach Hadding, Seemann, Philips u. a.).

Bei dieser Art der Anregung treten in den Spektralaufnahmen neben dem kontinuierlichen Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium Linien bzw. Banden auf, welche durch den Gasgehalt des Rohres verursacht werden und welche als Quecksilberlinien bzw. als die negative und die zweite positive Gruppe der Stickstoffbanden identifiziert werden können.

Fig. 1 stellt schematisch eine „Thoriumlampe" dar, welche sich für spektroskopische

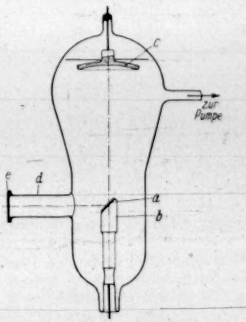


Fig. 1. Thoriumlampe: a = Thoriumscheibe, b = Kupferhalter, c = Aluminiumkathode, d = Beobachtungsansatz, e = Quarzglasfenster.

Arbeiten, Bestrahlungen usw. als zweckmäßig erwiesen hat. Die Scheibe (a) aus massivem Thoriummetall von 14 mm Durchmesser und 1,5 mm

1) F. Rother und W. M. Cohn, Über das Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums im Blauen und Ultravioletten an Metalloberflächen. Naturw. **18**, 155—156, 1930.

2) W. M. Cohn, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. III. Thorium im Hochvakuum. Erscheint demnächst in der Zeitschr. f. Phys.

3) W. M. Cohn, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. IV. Untersuchungen an Thorium und anderen Substanzen in Gegenwart von Gasen. Erscheint demnächst in der Zeitschr. f. Phys.

4) W. M. Cohn und C. Andresen-Kraft, Über Absorptionsmessungen an Gläsern mit Thoriumlampe, Uviollampe und Wasserstoffkontinuum. Zeitschrift techn. Phys. 1931.

5) W. Hirsch und W. M. Cohn, Untersuchungen an Ergosterin in verschiedenen Spektralbezirken. Erscheint demnächst.

Stärke ist auf dem Kupferhalter (*b*) befestigt, welcher auch zur besseren Wärmeableitung mit Wasserkühlung versehen werden kann (hier nicht gezeichnet). (*c*) ist ein Hohlspiegel aus Aluminium, dessen Krümmungsmittelpunkt sich kurz oberhalb von (*a*) befindet und welcher als Kathode dient; oberhalb von (*c*) ist ein Glimmerblatt eingezeichnet, (*d*) ist ein Beobachtungsansatz mit Quarzglasfenster (*e*).

Wird nun zwischen (*c*) als Kathode und (*a*) als Anode gleichgerichtete Spannung (etwa in Graetzscher Schaltung) von 25 kV_{max} gelegt, so wird bereits bei einem Stromdurchgang durch das Rohr von etwa 1 mA am Thorium eine intensive blaue Leuchterscheinung beobachtet.

Die Thoriumlampe wird entweder ausgepumpt und bei dem richtigen Gasdruck abgeschmolzen — eine Härteregulierung kann dann ähnlich wie bei den bekannten Röntgen-Ionenröhren mit Palladiumröhrchen und Drahtzerstäubung oder in ähnlicher Weise erfolgen; das Rohr kann auch „offen" betrieben werden — d. h. unter Verwendung einer rotierenden Vor- und einer Quecksilberdiffusionspumpe mit zwischengeschalteter Quecksilberfalle. Bei der letztgenannten Betriebsweise erfolgt die Härteregulierung mit Hilfe eines Lufteinlaßventils, etwa in Nadelform.

III. Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium.

Wie in der ausführlichen Publikation[3]) dargelegt wird, erstreckt sich unter den gewählten Anregungsbedingungen das Spektrum der blauen

Fig. 2. Mikrophotometerkurve des Spektrums der blauen Leuchterscheinung an Thorium bei Verwendung von Glasoptik.

Leuchterscheinung am Thorium mit erheblicher Intensität wenigstens von 2200 bis 6000 ÅE; das Intensitätsmaximum liegt nach den a. a. O. diskutierten photographischen Bestimmungen bei 4500 ÅE (dort findet sich auch die Ermittlung der absoluten Energieverteilung im Spektrum). Im Hochvakuum ergibt sich ein rein kontinuierliches Spektrum, bei Gegenwart von Gasen — wie bei der Thoriumlampe der Fig. 1 — treten Linien und Banden auf (vgl. oben).

In den Figuren 2 und 3 sind Mikrophotometerkurven von je einer charakteristischen Spektralaufnahme der blauen Leuchterscheinung am Thorium wiedergegeben, welche mit Glas- bzw. Quarzoptik erhalten sind. Diese Aufnahmen sind

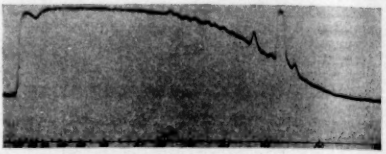


Fig. 3. Mikrophotometerkurve bei Verwendung von Quarzoptik.

mit einer Thoriumlampe älterer Bauart hergestellt, welche aus einem umgebauten Philipsröntgenrohr bestand; das Rohr wurde als Ionenrohr betrieben, der Mittelteil der Thoriumscheibe mittels eines Quarzfluoritachromates in der Spaltebene des Spektrographen abgebildet. (Es werden hier nur die Mikrophotometerkurven wiedergegeben, da sich bei ihnen Einzelheiten im Spektrum klarer erkennen lassen als bei einer Reproduktion der Spektren selbst.)

Die Aufnahmebedingungen waren die folgenden:

Spektrographen	Glasoptik	Quarzoptik
Fabrikat	Fueß	Fueß
Dispersion im Gebiet der größten Auflösung bei λ = ...	2,0 mμ/mm 390 mμ	1,7 mμ/mm 250 mμ
Ausgenutztes Öffnungsverhältnis des Kameraobjektivs.	1 : 10	1 : 7,5
Belichtungsdauer . . .	90 min	24 min
Spaltbreite	0,1 mm	0,1 mm
Plattensorte	Hauff-Extrarapid	Hauff-Flavin
Plattengröße	6,5 × 9 cm	10 × 15 cm

Mikrophotometer (selbstregistrierend) in der Bauart von Goos und Koch[4]); Spaltbreite, bezogen auf den Ort der Platte: 0,03 mm bei 2 mm Spaltlänge. Abszisse der Figuren: Wellenlänge, Ordinate: Schwärzung der Platte in einem willkürlichen Maßstab. Vergrößerung des Wellenlängenmaßstabes gegenüber der Spektralaufnahme im Original: 2-fach.

Bei den Spektralaufnahmen wurde das Rohr mit 25 kV_{max} und 1 mA betrieben. Das Spektrum der blauen Leuchterscheinung ergibt das Kontinuum der Figuren 2 und 3; die Unstetigkeiten der Kurvenzüge sind auf die durch den Gasgehalt des Rohres verursachten Linien und Banden

6) F. Goos und P. P. Koch, Über eine Neukonstruktion des registrierenden Mikrophotometers. Zeitschr. f. Phys. **44**, 855—859, 1927.

zurückzuführen; das Minimum in der Kurve der Fig. 3 bei 5200 ÅE ist durch die Sensibilisierungslücke der photographischen Platte bedingt. Besonders stark tritt die *Hg*-Resonanzlinie bei $\lambda = 2536{,}5$ ÅE. auf.

Man erkennt, daß sich das Spektrum der blauen Leuchterscheinung weit ins Ultraviolett erstreckt; wenn bei bestimmten Untersuchungen die kürzesten Wellenlängen nicht interessieren, kann natürlich an Stelle des Quarzglasfensters der Thoriumlampe auch Uviolglas oder ein anderes ultravioletttdurchlässiges Glas benutzt werden.

In der Mitteilung von W. M. Cohn und C. Andresen-Kraft[1]) wird das Spektrum der Thoriumlampe mit zwei anderen kontinuierlichen Spektren verglichen, welche sich weit nach kurzen Wellen erstrecken, dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum und dem Spektrum eines Temperaturstrahlers.

Gegenüber dem Wasserstoffkontinuum zeigt das Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium den Vorteil, daß hier keine Linien bei langen Wellen auftreten.

Im Vergleich mit dem Spektrum eines Temperaturstrahlers ist bei der Thoriumlampe besonders hervorzuheben, daß die langwellige Strahlung beim Thorium fast fehlt. Infolgedessen ist es nicht notwendig, bei Untersuchungen im Kurzwelligen mit Filtern od. dgl. zu arbeiten wie bei den Temperaturstrahlern, um Überstrahlungen im Langwelligen zu vermeiden, wenn der kurzwellige Teil des Spektrums in genügender Intensität herauskommen soll.

Weiterhin fallen durch das Fehlen der langwelligen Strahlung bei der blauen Leuchterscheinung am Thorium alle Fehlerquellen fort, welche durch eine Temperatureinwirkung der Lichtquelle — beispielsweise auf das Absorptionsvermögen der untersuchten Gläser — auftreten können.

In der vorliegenden Bauart der Thoriumlampe ist es noch nicht möglich, das Spektrum der blauen Leuchterscheinung in gleicher Intensität zu erhalten wie das Wasserstoffkontinuum oder das Spektrum eines Temperaturstrahlers, jedoch dürfte es durch eine intensivere Kühlung des Thoriumpräparates möglich sein, auch bei der Thoriumlampe mit höherer Belastung zu arbeiten. — Hervorzuheben ist schließlich, daß die Thoriumlampe bei Dauerbetrieb eine bemerkenswerte Konstanz der Emission zeigt.

IV. Zusammenfassung.

Es wurde eine neue Lichtquelle für Absorptionsmessungen, Bestrahlungen usw. im Blauen und Ultravioletten entwickelt, welche darauf beruht, daß an Thorium, welches unter bestimmten Bedingungen mit Kathodenstrahlen bombardiert wird, eine blaue Leuchterscheinung auftritt. Thoriumlampen werden in offener und abgeschmolzener Form beschrieben. Das Spektrum der blauen Leuchterscheinung verläuft unter den mitgeteilten Anregungsbedingungen mit erheblicher Intensität kontinuierlich zwischen 2200 und 6000 ÅE; es zeigt nach photographischen Bestimmungen ein Intensitätsmaximum bei 4500 ÅE. Die Anregung der blauen Leuchterscheinung erfolgt bereits durch sehr geringe Energiemengen.

Als Nachteil der Anordnung ist die verhältnismäßig geringe Intensität der Thoriumlampe anzusprechen; andererseits weist sie eine Reihe von Vorzügen gegenüber anderen Lichtquellen mit kontinuierlichen Spektren auf, welche sich weit ins Ultraviolett erstrecken, so daß sie für viele Untersuchungen vorteilhaft Verwendung finden kann.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität, Oktober 1930.

(Eingegangen 2. April 1931.)

Glimmer spalten.

Von Carl Benedicks.

Für manche physikalische, wie metalloptische, Zwecke sind dünne Glimmerblätter nötig; eine Anweisung wie die Spaltung rationell vorzunehmen ist, scheint aber auszustehen. Im folgenden soll deshalb ein Verfahren beschrieben werden, das gelegentlich als zufriedenstellend befunden worden ist[1]).

Eine dünne aber lange Nähnadel (sogenannte „Perlen-Nadel“), etwa 0,27 mm × 30 mm, wie im Handel leicht erhältlich[2]), wird in einem kurzen Nadelhalter (Stiftkloben) festgeschraubt, welcher vorn parallel abgefeilt worden ist, so daß er auf einer planen Unterlage in zwei Lagen aufliegt, die sich um etwa 180° unterscheiden. Die Spitze der Nadel wird dann beiderseitig (gegen ein ebenes Holzstück) messerscharf abgeschliffen (am bequemsten mittels eines rotierenden Arkansasröllchens, an einer biegbaren Achse).

Weiter wird ein Stück Spiegelglas (z. B. 0,5 cm × 5 cm × 15 cm), etwa in einer wasser-

1) Vgl. L. Tronstad, Optische Untersuchungen zur Frage der Passivität des Eisens und Stahls. K. Norske Videnskabers Selskabs Skrifter 1931, Nr. 1. (Diss.) Trondheim 1931.

2) Noch besser ist die Marke „Faudels' Apache Needles Nr. 16“, 0,22 mm × 42 mm.

gefüllten photographischen Schale, so untergebracht, daß ein Teil davon unter Wasser steht (es muß das Spalten unter Wasser stattfinden!).

Der Glimmer (es kommen selbstverständlich nur klare, ebene Stücke zur Verwendung!) wird (mit einer scharfen Scheere) in etwa 25 mm breite Streifen zerschnitten; wenn angängig, ist die Größe 25 mm × 25 mm zu empfehlen.

Das zu spaltende Glimmerstückchen, das annähernd fettfrei sein muß (mit einem Baumwollebausch mit nasser, geschlämmter Kreide abzuwischen!) wird an der schrägen Glasscheibe so gehalten, daß der Rand eben aus dem Wasser hervorragt. Die Nadel wird dann (fest mit dem Halter auf der Glasscheibe ruhend) gegen die Kante des Glimmers senkrecht angedrückt. Erleichtert wird das Lokalisieren der Nadel dadurch, daß das Glimmerstück etwa mit einem Streifen von Zelluloid bedeckt wird: die Nadel wird eingedrückt zwischen diesem und der Glasscheibe. Wenn die Nadel ihrer Länge nach eingeschoben worden ist, so daß die Spitze herausragt, wird zweckmäßig eine lose Nadel neben ihr eingeschoben, was wegen der Glasscheibe sehr leicht geschehen kann. Die Spaltnadel wird nun seitlich geführt, unter Aufspalten des Glimmerstückes auf der einen Seite, wird dann wieder bei der losen Nadel eingeschoben und transversal über die andere Seite geführt, so daß eine vollständige Spaltung stattfindet.

Wenn in dieser Weise die Dicke der Blättchen stark abgenommen hat — sagen wir etwa von 0,3 mm bis 0,03 mm (Dicke einer $^1/_4$ Wellenlängeplatte!), ist das Eindrücken der Nadel nicht mehr leicht. Man verfährt dann folgendermaßen:

Eine Ecke des zu spaltenden dünnen Blattes wird mit einer ebenen, spitzigen Pinzette etwas umgebogen (so daß eine starke lokale Beanspruchung der Spaltebenen entsteht!); die Ecke kann einfach etwa 1 mm über die Kante der Glasscheibe hervorgeschoben und dann mit der Nadel niedergedrückt werden. Es wird dann die so aufgelockerte Ecke mit einer scharfen Messerspitze oder mit einem spitzigen konischen Arkansasabziehestein vorsichtig abgeschabt, so daß die Dicke der äußersten Ecke nahezu verschwindet. Es ist nunmehr leicht die Nadel — wenn genügend scharf — zwischen die in dieser Weise schon getrennten Schichten einzuführen. Die prachtvollen Interferenzfarben der dünnsten Blätter kommen dabei oft zum Vorschein. Sehr schwierig ist es aber so dünne Blätter heil zu bekommen: es ist offenbar eine 0,25 mm dicke Nadel dazu viel zu grob. Besseren Erfolg ergab ein (elektrisch ausgerichteter) 0,07 mm Wolframdraht, dessen Ende durch kurzes Eintauchen in geschmolzenes Natriumnitrit leicht scharf zu spitzen ist. Es können sicher noch dünnere Wolframdrähte (etwa in einem Bügel ausgespannt) zur Verwendung kommen (keine Versuche gemacht!). Ein Arbeiten unter dem Binokularmikroskop ist dabei zu empfehlen.

Zusammenfassung.

In der beschriebenen Weise wird Glimmer bequem bis zu einer Dicke von etwa 10 μ mittels einer gewöhnlichen platt zugespitzten 0,25 mm Nadel gespalten. Sollen die Glimmerblätter so dünn werden, daß sie Interferenzfarben zeigen, so müssen erheblich dünnere Nadeln verwendet werden.

Metallografiska institutet, Stockholm.

(Eingegangen 12. Mai 1931.)

Über ein Verfahren zur Abätzung von Wollastondrähten.

Von A. Rostagni.

Zur Abätzung von Wollastondrähten sind mehrere Verfahren[1]) vorgeschlagen worden, von dem einfachen des Eintauchens eines Drahtstückes in verdünnte Salpetersäure, bis zu den komplizierteren, welche elektrolytische Erscheinungen verwerten. Schon die Anzahl dieser Verfahren, und der Umstand, daß einige von ihnen[2]) noch vor wenigen Jahren vorgeschlagen worden sind, lassen vermuten, daß man es hier nicht mit einer ganz leichten Manipulation zu tun hat.

Kürzlich hatte ich Gelegenheit, einige dieser Verfahren nachzuprobieren, da ich Wollastondrähte zur Herstellung von Elektrometersystemen benötigte. Ich hatte aber keinen befriedigenden Erfolg, vielleicht wegen ungenauer Ausführung der angegebenen Vorschriften. Es waren immer mehrere Versuche nötig, um einen brauchbaren Draht zu erhalten. Ich griff sodann zu einer etwas abgeänderten sehr einfachen Methode, die sich sofort als sehr günstig erwies und regelmäßig ohne besondere Geschicklichkeit mir und anderen Studierenden dieses Institutes gute Resultate lieferte.

Mein Verfahren beruht auf dem gewohnten Prinzip der Abätzung mittels Salpetersäure: nur wird der Draht nicht an einem besonderen Halter befestigt, um in die Säure eingetaucht zu werden, sondern einfach, in der gewünschten Länge von der Spule abgeschnitten und in seiner natürlichen

1) Handb. d. Experimentalphysik, Bd. I, S. 408.
2) R. Suhrmann und K. Klusius, Physik. Zeitschr. **26**, 913, 1925; J. Friese und E. Waetzmann, Zeitschr. f. Phys. **34**, 131, 1925.

Ring- oder Spiralform frei auf eine horizontale Glasplatte gelegt. Ich lasse sodann einige Tropfen verdünnter Säure (50 Proz.) in die Mitte des Drahtringes fallen, und erwärme schwach die Platte. Nach wenigen Sekunden wird die Silberhülle gelöst und der blanke Platindraht bleibt in der Flüssigkeit deutlich sichtbar zurück. Jetzt kann man leicht mittels einer dünnen Glasspitze ein Ende des Drahtes aus der Flüssigkeit herausschieben und dieses an ein kleines Papierstück befestigen. Man zieht sodann den Draht von der Säure heraus und klebt ein zweites Papierstückchen in der Nähe des anderen Endes des Drahtes, ehe dieses die Flüssigkeit verlassen hat. Nun ist der Draht ohne Knickungen und ohne Verdrehung zum weiteren Gebrauch fertig.

Turin, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 5. Juni 1931.)

Turbulenzzirkulation in Rohrströmungen.

Von H. Ertel.

Bei Turbulenzströmungen in Kreisröhren genügend großen Querschnitts tritt die molekulare Reibung des Wassers durchaus gegen turbulenten Impulsaustausch zurück (von der Wandschicht mit laminarer Strömung abgesehen), d. h. die einzelnen Flüssigkeitspartikel bewegen sich mit genügender Annäherung nach den Gleichungen

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{1}{2}\frac{\partial (v_k^2)}{\partial x_i} + v_k\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right) = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x_i}, \quad (i,k = 1,2,3), \tag{1}$$

worin v_i die Geschwindigkeitskomponenten, ϱ die Dichte, p den Druck und Φ das Potential der äußeren Kräfte bedeuten. (Über jeden Index, der in einem Term zweimal auftritt, ist zu summieren, auch $v_k^2 = v_k v_k = \sum v_k^2$). Die (stationäre) laminare Grundströmung ($\bar{v}_i$) wird jedoch wesentlich durch die turbulente Reibung ($\bar{R}_i$) bestimmt nach den Gleichungen:

$$\frac{1}{2}\frac{\partial (\bar{v}_k^2)}{\partial x_i} + \bar{v}_k\left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial x_i}\right) = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \bar{R}_i, \tag{2}$$

die aus den Gleichungen (1) über die Impulsstromform

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{\partial (v_i v_k)}{\partial x_k} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x_i}$$

ähnlich der Rechnung von O. Reynolds[1]) durch zeitliche Mittelwertbildung (an einem fixen Punkt des Strömungsfeldes) von der Form

$$\bar{F}(x_i) = \lim_{t \to \infty} \frac{\int_{t_0}^{t} F(x_i, t)\, dt}{(t - t_0)} \tag{3}$$

hergeleitet werden können, indem

$$v_i = \bar{v}_i + v_i' \tag{4}$$

gesetzt wird und das Zeitintervall der Mittelbildung so groß genommen wird, daß die Turbulenzkomponenten im Mittel verschwinden:

$$\bar{v}'_i = 0 \tag{5}$$

Aus Gl. (1) folgt die Erhaltung der Zirkulation:

$$\frac{d}{dt}\oint v_i\, dx_i = 0.$$

Die uns hier interessierende Änderung der Turbulenzzirkulation $\left(\oint v_i'\, dx_i\right)$ ist somit wegen Gl. (4):

$$\frac{d}{dt}\oint v_i'\, dx_i = -\frac{d}{dt}\oint \bar{v}_i\, dx_i.$$

Nun gilt für die Änderung der tangentiellen Komponente eines Vektors A längs einer geschlossenen Kurve, die mit der Strömung $v = \bar{v} + v'$ fortgetragen wird:

$$\frac{d}{dt}\oint A_i\, dx_i = \oint\left\{\frac{\partial A_i}{\partial t} + v_k\left(\frac{\partial A_i}{\partial x_k} - \frac{\partial A_k}{\partial x_i}\right)\right\} dx_i$$

und daher ist für $A = \bar{v}$ wegen (2) und (4):

$$\frac{d}{dt}\oint \bar{v}_i dx_i = \oint \bar{R}_i dx_i + \oint v_k'\left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial x_i}\right) dx_i \tag{6}$$

so daß sich die gesuchte Änderung der Turbulenzzirkulation zu

$$\frac{d}{dt}\oint v_i'\, dx_i = -\oint \bar{R}_i dx_i - \oint v_k'\left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial x_i}\right) dx_i \tag{7}$$

ergibt.

Von dieser Gleichung machen wir folgende Anwendung: Die mittlere Strömungsrichtung sei parallel der x_1-Achse, die mit der Rohrachse zusammenfalle. Die Schnittkurven der zur x_1-Achse senkrechten x_2, x_3-Ebene mit den Isotachenflächen sind konzentrische Kreise, von denen wir einen als Zirkulationskurve wählen. Da der mittlere Reibungsvektor $\bar{R}$ senkrecht zur x_2, x_3-Ebene, verschwindet $\oint \bar{R}_i dx_i$ und das auf der rechten

1) O. Reynolds, On the Dynamical Theory of Incompressible Viscous Fluids. Phil. Transact. A. Vol. CLXXXVI. S. 123. London 1894.

Seite der Gl. (7) übrigbleibende invariante Integral schreibt sich in Zylinderkoordinaten ($d\zeta_1 = dx_1$, $d\zeta_2 = r d\varphi$, $d\zeta_3 = dr$; $\bar{u}_i$ bzw. u'_i Geschwindigkeitskomponenten):

$$\oint u'_k \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \zeta_k} - \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial \zeta_i} \right) d\zeta_i = 0 ,$$

Da aber $\bar{u}_1 = \bar{v}_1$, $\bar{u}_2 = \bar{u}_3 = d\zeta_1 = d\zeta_3 = 0$, ergibt sich

$$\oint u'_k \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \zeta_k} - \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial \zeta_i} \right) d\zeta_i = 0 , \qquad (8)$$

so daß wir aus Gl. (7) wegen (8) und $\oint \bar{R}_i d x_i = 0$ erhalten:

$$\frac{d}{dt} \oint v'_i \, dx_i = 0 , \qquad (9)$$

d. h.: Eine materielle (aus Flüssigkeitspartikeln gebildete) geschlossene Kurve, die sich von der oben definierten, im Raume festliegenden Kurve ablöst und mit der effektiven Turbulenzströmung ($v_i = \bar{v}_i + v'_i$) fortgetragen wird, erfährt im nächsten Zeitmoment keine Änderung ihrer Turbulenzzirkulation. Die Gl. (9) gilt nur für den Moment der Ablösung der „materiellen" von der „ideellen" Kurve, aber sie gilt für alle materiellen Kurven, die sich nacheinander von der raumfesten Kurve ablösen, und alle diese sich ablösenden materiellen Kurven erfahren nach (9) im nächsten Zeitmoment keine Änderung ihrer Turbulenzzirkulation. Das ist insofern interessant, als doch diese Kurven infolge der wechselnden Turbulenzkomponenten in ganz verschiedener Weise deformiert werden.

(Eingegangen 6. Juni 1931.)

Über die Isolation von Strahlungsapparaten.

Von Walter M. H. Schulze.

Anläßlich einer kurzen Veröffentlichung von Corlin[1]) über die „Sternzeitperiode der Höhenstrahlung" wurde in einer Entgegnung von Hoffmann und Lindholm[2]) die Vermutung geäußert, daß bei den ohne Kompensation arbeitenden Apparaturen durch Schwankungen der auf den Isolatoren kriechenden Ladungen leicht Strahlungsänderungen vorgetäuscht werden könnten. Obgleich dieser Einwand, soweit er sich auf die sternzeitlichen Strahlungsschwankungen bezieht, vom statistischen Standpunkt aus in einer Erwiderung Corlins[3]) zurückgewiesen ist, so schien es mir bei der großen Bedeutung des Einwandes doch sehr geraten, ganz allgemein die Isolationsverhältnisse bei den üblichen Strahlungsapparaten nach Kolhörster[4]) einer kritischen Untersuchung zu unterziehen.

Als Isolator dient bei den Kolhörsterschen Strahlungsapparaten Quarz in Form eines gebogenen, etwa 4 cm langen[5]) Stabes (Figur). Vor

Stirnplatte mit Innenteilen des Kolhörsterschen Strahlungsapparates[4]).

kurzem ist nun eine sehr eingehende Experimentaluntersuchung über die Isolationseigenschaften des Quarzes von Gnann[6]) veröffentlicht worden, auf deren Ergebnissen und Zahlenangaben die nachfolgenden Rechnungen hauptsächlichst basieren.

Ist ϱ_0 der „spezifische (kubische) Oberflächenwiderstand"*), ϱ_v der „spezifische Volumenwiderstand" und ϱ der „spezifische Isolationswiderstand", so ist mithin:

$$\varrho = \frac{\varrho_0 \cdot \varrho_v}{\varrho_0 + \varrho_v} \qquad (1)$$

1) A. Corlin, Naturwiss. **18**, 600, 1930.
2) G. Hoffmann und F. Lindholm, Naturwiss. **18**, 816, 1930.
3) A. Corlin, Naturwiss. **19**, 37, 1931.
4) W. Kolhörster, Physik. Zeitschr. 27, 62, 1926.
5) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Instr. 44, 333, 1924.
6) W. Gnann, Zeitschr. f. Phys. **66**, 436, 1930.
*) ϱ_0 gilt also für den Einheitswürfel wie ϱ_v. Erst nachträglich ersah ich aus dem Schering (Lit. Zit. 8.), daß der „spezifische Oberflächenwiderstand" meist für die Einheitsfläche gilt, so daß, wenn dieser mit ϱ_0' bezeichnet wird, die Beziehung gilt: $\varrho_0' = 4 \cdot \varrho_0$.

Tabelle I.

$l = 4$ cm; $2r = \sim 0{,}3$ cm $\varrho = \sim 0{,}5 \cdot 10^{20}\ \Omega \cdot$ cm.

$\frac{\varrho_0}{\varrho_v}$	ϱ	ϱ_0	ϱ_v	R	Isolationsstrom bei 10 Volt	Isolationsstrom bei 100 Volt	Isolationsstrom bei 200 Volt
∞	$0{,}5 \cdot 10^{20}$	∞	$0{,}5 \cdot 10^{20}$	$28{,}6 \cdot 10^{20}$	$0{,}0035 \cdot 10^{-18}$	$0{,}035 \cdot 10^{-18}$	$0{,}07 \cdot 10^{-18}$
100	$0{,}49_5 \cdot 10^{20}$	$50 \cdot 10^{20}$	$0{,}5 \cdot 10^{20}$	$27{,}6 \cdot 10^{20}$	$0{,}0036 \cdot 10^{-18}$	$0{,}036_3 \cdot 10^{-18}$	$0{,}072_6 \cdot 10^{-18}$
10	$0{,}55 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{20}$	$0{,}6 \cdot 10^{20}$	$25{,}5 \cdot 10^{20}$	$0{,}004 \cdot 10^{-18}$	$0{,}039_8 \cdot 10^{-18}$	$0{,}079 \cdot 10^{-18}$
1	$0{,}5 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{20}$	$12{,}5 \cdot 10^{20}$	$0{,}008 \cdot 10^{-18}$	$0{,}08 \cdot 10^{-18}$	$0{,}16 \cdot 10^{-18}$
0,1	$0{,}55 \cdot 10^{20}$	$0{,}6 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{20}$	$9{,}4 \cdot 10^{20}$	$0{,}01 \cdot 10^{-18}$	$0{,}10_7 \cdot 10^{-18}$	$0{,}21_4 \cdot 10^{-18}$
0,01	$0{,}49_5 \cdot 10^{20}$	$0{,}5 \cdot 10^{20}$	$50 \cdot 10^{20}$	$8{,}3 \cdot 10^{20}$	$0{,}012 \cdot 10^{-18}$	$0{,}12 \cdot 10^{-18}$	$0{,}24 \cdot 10^{18}$
0,001	$0{,}5 \cdot 10^{20}$	$0{,}5 \cdot 10^{20}$	$500 \cdot 10^{20}$	$8{,}1 \cdot 10^{20}$	$0{,}012_3 \cdot 10^{-18}$	$0{,}12_3 \cdot 10^{-18}$	$0{,}24_8 \cdot 10^{-18}$
$1/\infty$	$0{,}5 \cdot 10^{20}$	$0{,}5 \cdot 10^{20}$	∞	$8{,}0 \cdot 10^{20}$	$0{,}012_5 \cdot 10^{-18}$	$0{,}12_5 \cdot 10^{-18}$	$0{,}25 \cdot 10^{-18}$

Tabelle II.

Variation der Parameter	$\frac{\varrho_0}{\varrho_v} = \infty$		$\frac{\varrho_0}{\varrho_v} = 1$		$\frac{\varrho_0}{\varrho_v} = \frac{1}{\infty}$	
	R	Isolationsstrom bei 100 Volt	R	Isolationsstrom bei 100 Volt	R	Isolationsstrom bei 100 Volt
$l = 4$ cm $2r = \sim 0{,}1$ cm $\varrho = \sim 0{,}5 \cdot 10^{20}$	$250 \cdot 10^{20}$	$0{,}004 \cdot 10^{-18}$	$48{,}5 \cdot 10^{20}$	$0{,}020_5 \cdot 10^{-18}$	$26{,}6 \cdot 10^{20}$	$0{,}037_5 \cdot 10^{-18}$
$l = 4$ cm $2r = \sim 0{,}5$ cm $\varrho = \sim 0{,}5 \cdot 10^{20}$	$10 \cdot 10^{20}$	$0{,}1 \cdot 10^{-18}$	$7 \cdot 10^{20}$	$0{,}14_3 \cdot 10^{-18}$	$5{,}3 \cdot 10^{20}$	$0{,}18_8 \cdot 10^{-18}$
$l = 4$ cm $2r = \sim 0{,}3$ cm $\varrho = 1 \cdot 10^{20}$	$57 \cdot 10^{20}$	$0{,}017_5 \cdot 10^{-18}$	$25 \cdot 10^{20}$	$0{,}04 \cdot 10^{-18}$	$16 \cdot 10^{20}$	$0{,}063 \cdot 10^{-18}$
$l = 8$ cm $2r = \sim 0{,}3$ cm $\varrho = \sim 0{,}5 \cdot 10^{20}$	$57{,}2 \cdot 10^{20}$	$0{,}017_5 \cdot 10^{-18}$	$25 \cdot 10^{20}$	$0{,}04 \cdot 10^{-18}$	$16 \cdot 10^{20}$	$0{,}063 \cdot 10^{-18}$
$l = 4$ cm $2r = \sim 0{,}3$ cm $\varrho = \sim 0{,}5 \cdot 10^{20}$	$28{,}6 \cdot 10^{20}$	$0{,}035 \cdot 10^{-18}$	$12{,}5 \cdot 10^{20}$	$0{,}08 \cdot 10^{-18}$	$8 \cdot 10^{20}$	$0{,}12_5 \cdot 10^{-18}$

der Isolationswiderstand eines Würfels von 1 cm Kantenlänge. Der Isolationswiderstand R eines zylindrischen Stabes von der Länge l und dem Radius r ist dann:

$$R = \frac{4 \cdot \varrho_0 \cdot \frac{l}{2\pi r} \cdot \varrho_v \cdot \frac{l}{\pi r^2}}{4\varrho_0 \cdot \frac{l}{2\pi r} + \varrho_v \frac{l}{\pi r^2}}. \qquad (2)$$

Nach der Untersuchung von Gnann liegt nun der spezifische Isolationswiderstand des amorphen Quarzes bei Zimmertemperatur und absoluter Trockenheit (Natriumtrocknung) in der Größenordnung von 0,5 bis $1 \cdot 10^{20}\ \Omega \cdot$ cm. Da nun jedoch nicht bekannt ist, welchen Anteil hierbei der Oberflächenwiderstand besitzt, so wurde zunächst bei Konstanz der Parameter l, r und ϱ das Verhältnis $\frac{\varrho_0}{\varrho_v}$ variiert zwischen den beiden Extremen $\varrho_0 = \infty$ und $\varrho_v = \infty$ und die entsprechenden Isolationswiderstände und Isolationsströme für verschiedene Spannungen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Sodann wurden noch die übrigen Parameter etwas variiert, um auch deren Einfluß auf Widerstands- und Stromwerte zu ermitteln. Tabelle II gibt die Werte dieser Berechnungen wieder. Tabelle III gibt zum Vergleich die für verschiedene Größe der Ionisationszylinder errechneten Größen der Ionisationsströme und deren noch grade meßbaren Schwankungen.

Vergleicht man die verschiedenen errechneten Isolationsströme mit den Ionisationsströmen, so merkt man, daß selbst bei den extremsten, nie vorkommenden Voraussetzungen ($\varrho_v = \infty$) die Isolationsströme mindestens um eine Zehnerpotenz kleiner als die kleinsten, noch meßbaren Ionisationsschwankungen sind.

Tabelle III.

Volumen in ccm	Ionisationsstrom in Ampere	
	bei $N = 3$ Ionen $\cdot \frac{\text{ccm}}{\text{sek}}$	bei $N = 0{,}01$ Ionen pro ccm/sek
2000	$0{,}95 \cdot 10^{-15}$	$3{,}16 \cdot 10^{-18}$
3000	$1{,}43 \cdot 10^{-15}$	$4{,}75 \cdot 10^{-18}$
4000	$1{,}9 \cdot 10^{-15}$	$6{,}32 \cdot 10^{-18}$
5000	$2{,}38 \cdot 10^{-15}$	$7{,}93 \cdot 10^{-18}$
6000	$2{,}75 \cdot 10^{-15}$	$9{,}5 \cdot 10^{-18}$

Nun sind jedoch die errechneten Isolationsströme nicht als Konstanten zu betrachten. Sie variieren vielmehr

1. Mit der Feuchtigkeit,
2. Mit der Temperatur,
3. Mit der Spannung,
4. Mit der Zeit.

1. Die Abhängigkeit der Quarzisolation von der Feuchtigkeit ist ebenfalls von Gnann[6]) sehr eingehend bestimmt worden. Hiernach ist die Änderung des Widerstandes (Oberflächenwiderstand) bei niederen Feuchtigkeitsgraden ziemlich gering. Bei 30 Proz. relativer Feuchtigkeit beträgt die Isolationsabnahme erst eine Zehnerpotenz. Bei den Strahlungsapparaten, welche alle mit Natriumtrocknung versehen sind, ist daher ein merkbarer Einfluß von Feuchtigkeitsschwankungen auf die Isolationsströme nicht anzunehmen.

2. Temperaturänderungen wirken prinzipiell 1. auf den Oberflächenwiderstand, 2. auf den Volumenwiderstand ein. Bei verhältnismäßig feuchter Luft kann dabei die Einwirkung auf ersteren sehr beträchtlich sein. Bei den Quarzisolatoren in den gut getrockneten Strahlungsapparaten dürfte dieselbe geringfügig sein. Um den Einfluß der Temperatur auf den Volumenwiderstand der Elektrometerisolation zu untersuchen, wurde — da Werte bei mittleren Temperaturen nicht zur Verfügung standen — aus Messungen von Somerville[7]) im Intervall 750—1100° C auf das Gebiet bei Zimmertemperatur extrapoliert *). Danach würde der Widerstand von 0° C auf 50° C um das 0,66fache abnehmen. Selbst wenn einem diese Abnahme sehr gering erscheint und man mit den Werten des temperaturabhängigeren Glases (nach einer Tabelle von K. W. Wagner[8]): $R_{30°} : R_{20°} = 0{,}40—0{,}29$ und nach Extrapolation der Messungen von Somerville[7]): $R_{50°} : R_{0°} = 0{,}26$) rechnet, so würden dennoch die in Praxis in Strahlungsapparaten vorkommenden Temperaturschwankungen nicht ausreichen, um die Isolationsströme in die Größenordnung der beobachtbaren Ionisationsänderungen zu bringen.

3. Wie aus der Arbeit von Gnann hervorgeht, ist der Isolationswiderstand nur in geringem Maße spannungsabhängig, so daß die Spannungsabhängigkeit der Isolationsströme annähernd dem Ohmschen Gesetz entspricht (siehe Tabelle I). Ein merkbarer Einfluß der im Laufe der Messung abnehmenden Spannung auf die Isolationsströme ist mithin nicht zu befürchten.

4. Unabhängig von all diesen Faktoren ist der durch einen Isolator fließende Strom noch zeitabhängig. Im Moment der Ladung oder Entladung setzt er kräftig ein, um dann erst ziemlich rasch, später immer langsamer und langsamer einem konstanten Wert, dem „Dauerstrom" bzw. den Wert Null zuzustreben. Dieser „Dauerstrom" ist sowohl von Gnann wie von mir in den anfangs angeführten Berechnungen des „Isolationswiderstandes" zugrundegelegt worden. Nach den Gnannschen Untersuchungen soll die Konstanz des Isolationsstromes erst nach ungefähr 5—10 Stunden erreicht werden. Allerdings scheinen nach den mitgeteilten Kurven (loc. cit.) bereits nach etwa 10—15 Minuten die Änderungen nur noch innerhalb der gleichen Größenordnung zu liegen. Immerhin wäre es danach denkbar, daß zumindest kurze Zeit nach Aufladung des Elektrometersystems im Strahlungsapparat von den Isolationsströmen die Größenordnung der zu messenden kleinsten Ionisationsstromschwankungen eventuell erreicht oder gar überschritten werden könnte.

Nach diesen theoretischen Betrachtungen erscheint es — bestes Isoliermaterial, sauber arbeitende Dichtung und Trocknung vorausgesetzt — nicht sehr wahrscheinlich, daß bei Strahlungsapparaten im allgemeinen die über die Isolierung fließenden Ableitungsströme ins Bereich der Ionisationsströme und ihrer Änderungen fallen und somit zu Irrtümern Anlaß geben, was meines Wissens auch bisher bei gelegentlichen direkten Prüfungen der Apparaturen unter Vakuum noch nie festgestellt worden ist. Doch empfiehlt es sich nach dem im vorigen Absatz gesagten, nach jeder Aufladung erst einige Zeit (wenigstens 10 Minuten) mit dem Beginn der Messungen zu warten. Dies gilt natürlich zunächst nur für den bei Strahlungsapparaten fast ausschließlich verwendeten Quarz als Isoliermaterial. Allerdings dürften bei Verwendung von Bernstein nach den Untersuchungen von Leiste[9]) die Verhältnisse

7) A. Somerville, Phys. Rev. **31**, 261, 1910.
*) Die Werte von Somerville liegen bei logarithmischer Darstellung auf einer Graden, befolgen also das übliche Exponentialgesetz.
8) Schering, die Isolierstoffe der Elektrotechnik. Springer 1924. S. 37.
9) E. Leiste, Zeitschr. f. Phys. **62**, 646, 1930.

ganz ähnlich und zum Teil eventuell noch günstiger liegen.

Trotzdem möchte ich zum Schluß noch ein überaus einfaches und im Prinzip durchaus nicht neues Verfahren zur weitgehenden Verminderung der Isolationsströme in Vorschlag bringen, durch welches auch durchaus nicht der grade für Expeditionen so wichtige Vorteil der Einfachheit und leichten Transportfähigkeit, den der Kolhörstersche Strahlungsapparat vor der zwar empfindlicheren kompensierenden Hoffmann-Steinke-Laboratoriumsapparatur hat, verloren geht.

Zu diesem Zwecke wäre das Quarzstäbchen in der Mitte aufzuteilen und durch einen metallischen „Schutzkörper" erneut zu verbinden, wobei Dimensionierung und Formgebung desselben so zu erfolgen hätte, daß seine Kapazität gegen Gehäuse in gleicher Größenordnung wie die des Elektrometersystems gegen Gehäuse liegt und durch denselben keine nennenswerten Feldstörungen wie „tote Ecken" u. a. bedingt werden. Sodann muß die Ladesonde eine Abzweigung erhalten, welche den „Schutzkörper" auf dieselbe Spannung mit dem System gleichzeitig zu bringen gestattet. Bei gleicher Kapazität von Elektrometersystem und „Schutzkörper" und „unendlicher Isolation" des letzteren gegen Gehäuse müßte die Spannungsabnahme durch Ionisationsströme völlig gleichmäßig erfolgen, so daß kein Strom zwischen System und Schutzkörper über den Isolator fließen könnte. Aber auch bei nicht völliger Kapazitätsgleichheit und nur endlicher, aber guter Isolation dürften durch Anwendung dieses einfachen „Isolationsschutzes" die Ableitungsströme des Elektrometers praktisch vermieden werden können.

Königswusterhausen-Neue Mühle, Mai 1931.

(Eingegangen 6. Juni 1931.)

BESPRECHUNGEN.

M. Abraham, Theorie der Elektrizität. Vollständig neubearbeitet von R. Becker. Band I: Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität mit einem einleitenden Abschnitte über das Rechnen mit Vektorgrößen in der Physik. Gr.-8°. VII u. 242 S. Mit 59 Fig. 8. Auflage. Leipzig und Berlin 1930. B. G. Teubner. Geb. RM 15.—.

Der altbewährte „Abraham-Föppl" ist in neuem Gewand als ein „Abraham-Becker" wieder erschienen. Über den Inhalt dieses Werkes, von dessen früheren 7 Auflagen sich doch mindestens eine im Bücherschatz eines jeden Lesers dieser Zeitschrift befinden dürfte, braucht hier wohl kaum Näheres gesagt zu werden. Der Gesamtaufbau des Werkes ist bei der Neubearbeitung im wesentlichen beibehalten worden. Innerhalb der einzelnen Abschnitte dagegen sind häufig durchgreifende Änderungen vorgenommen worden, wobei sich der Bearbeiter mit recht erfreulichem Erfolg bemüht hat, den physikalisch anschaulichen Gehalt der Theorie mehr als in den früheren Auflagen gegenüber ihren rein formalen Aussagen in den Vordergrund treten zu lassen.

Neu hinzugetreten sind Abschnitte über Elektrostriktion und über die Thermodynamik der Feldenergie; erweitert worden sind die Abschnitte über den Skin-Effekt und über die Drahtwellen. Bei den Wechselströmen wird die in der Technik allgemein übliche Vektordarstellung benutzt. Als der bemerkenswerteste und nützlichste Fortschritt erscheint schließlich dem Ref. die erhebliche Vergrößerung der Zahl der Abbildungen. Möchte vor allem die letztere Tatsache dazu beitragen, daß der neue „Abraham-Becker" bei der jüngeren Physikergeneration noch mehr oder doch ebenso beliebt wird, wie es der „Abraham-Föppl" bei der älteren gewesen ist. F. Kirchner.

Leigh Page, Introduction to Theoretical Physics. Gr.-8°. X u. 587 S. Mit 201 Fig. New York 1928. O. van Nostrand Company, Inc.

Das vorliegende Buch ist aus der über ein Jahr sich erstreckenden fünfstündigen Vorlesung des Verfassers an der Yale Universität hervorgegangen. Der Inhalt entspricht ungefähr den bei uns hier und da gehaltenen einführenden theoretischen Vorlesungen; er erstreckt sich aber nicht auf Teilgebiete, sondern auf die ganze theoretische Physik bis ungefähr zur Bohrschen Theorie der Spektrallinien. Ein einführendes Kapitel behandelt dazu noch die Vektorrechnung, von der dann stets Gebrauch gemacht wird.

Das Buch zeichnet sich durch besonders klare und anschauliche Darstellung aus; die Darstellung wird außerdem belebt durch eine große Zahl von in den Text eingestreuten Übungsaufgaben. Aus diesen Gründen dürfte es zur ersten Einführung und zum Selbststudium sehr gut geeignet sein.

F. Kirchner.

E. Salkowski, Grundzüge der darstellenden Geometrie. (Bd. 3 der Sammlung: Mathematik und ihre Anwendungen.) Gr.-8°. VIII und 100 S. Mit 134 Abb. Leipzig 1928. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. RM 5.75, geb. RM 6.50.

Eine sehr übersichtliche Einführung, die sich auf das konstruktiv Unentbehrliche beschränkt. Das Büchlein ist ein sehr empfehlenswerter Führer für alle, welche sich mit den wichtigsten darstellend-geometrischen Methoden (senkrechte und schiefe Parallelprojektion, insbesondere auch des Kreises; Grund- und Aufrißverfahren) rasch vertraut machen wollen. Haupt.

H. L. Rietz, Handbuch der mathematischen Statistik. Deutsche Ausgabe. Mit einem Geleitwort von R. von Mises. Herausgegeben von F. Baur. Gr.-8°. VI und 285 S. Leipzig-Berlin 1930. B. G. Teubner. Geb. RM 16.60.

Ein für den Physiker wichtiges Buch. Wie schon die Bezeichnung „Handbuch" andeutet, enthält es in knapper, aber sehr übersichtlicher Darstellung die wichtigsten Theorien und Hilfsmittel aus der mathematischen Statistik, welche für die Anwendungen, auch für den Physiker, von Bedeutung sind. Die folgende kurze Inhaltsübersicht läßt den reichhaltigen Inhalt erkennen. (Die einzelnen Kapitel sind von verschiedenen Autoren bearbeitet): Mathematische Hilfsmittel. Häufigkeitsverteilungen, Mittelwerte und Streuungen. Interpolation, Summenbildung und Glättung. Anpassung von Kurven nach der Methode der kleinsten Quadrate und der Methode der Momente. Stichprobenerhebungen. Bernoullische, Poissonsche und Lexissche Verteilungen. Häufigkeitskurven. Korrelationen. Periodogramm-Analyse. Indexzahlen.

Ein 20 Seiten umfassendes Literaturverzeichnis, sowie ein Sachverzeichnis sind beigegeben. Wir möchten uns dem im Geleitwort ausgesprochenen Wunsche anschließen, daß das Werk zu einer, dringend erforderlichen, größeren Verbreitung statistischer Kenntnisse in Deutschland, ebenso aber zu einer „Verfeinerung und Verbesserung der in der Praxis angewandten Methoden einen kräftigen Anstoß geben" möge. Haupt.

K. Reidemeister, Vorlesungen über Grundlagen der Geometrie. (Bd. 32 der Sammlung: Die Grundlagen der mathematischen Wissenschaften.) Gr.-8°. X und 147 S. Mit 37 Fig. Berlin 1930. Julius Springer. RM 11.—, geb. RM 12.60.

Das schöne Buch, dessen äußerst klarer und konsequenter Aufbau besonders hervorzuheben ist, bringt im I. Teil die Grundlagen der analytischen Geometrie, und zwar vor allem der affinen; die algebraischen Hilfsmittel (Gruppentheorie, Algebra der Schiefkörper, insbesondere lineare Algebra) werden gleichzeitig entwickelt. Der II. Teil ist dem axiomatischen Aufbau gewidmet: Ausgangspunkt sind geometrische Axiome, aus denen heraus die Arithmetisierung der Geometrie in besonders übersichtlicher Weise gewonnen wird; auf weitere Einzelheiten kann hier leider nicht eingegangen werden. Vorkenntnisse aus der höheren Mathematik werden nicht vorausgesetzt, wohl aber eine gewisse Fähigkeit, abstrakten Gedankengängen zu folgen. So vorbereitete Leser werden großen Genuß und Gewinn aus der Lektüre ziehen. Haupt.

G. Darmois, La structure et les mouvements de l'univers stellaire. Gr.-8°. 16 S. Paris 1930. Librairie Scientifique Hermann et Cie. Fr. 3.—.

Wortlaut eines gemeinverständlichen Vortrags, der über die Arbeiten von Kapteyn, Seares, Shapley u. a. zur Struktur des Milchstraßensystems (also ohne das größere Universum der weißen Nebelflecke) berichtet. Hopmann.

Tagesereignisse.

Der 9. internationale Chemiker-Kongreß wird im Frühjahr 1932 in Madrid stattfinden. In Verbindung damit erfolgt eine Tagung der „Union internationale de chimie", die Fragen von internationaler Bedeutung, insbesondere die international gültigen Abmachungen über **Atomgewichte** regeln wird. Von deutscher Seite gehören der Atomgewichtskommission Professor Hönigschmid in München und Professor R. J. Meyer in Berlin an.

Der 1. internationale Kongreß des Neuen Internationalen Verbandes **für Materialprüfungen** findet vom 6.—12. September 1931 in Zürich statt.

1932 soll in Paris ein **Internationaler Kongreß für Elektrotechnik** stattfinden. Auskunft erteilt das Büro Paris VIIIe, 134 Bd. Haußmann.

Der 2. Internationale Kongreß für Licht findet vom 15.—18. August 1932 in Kopenhagen statt. Bureau des Kongresses: Kopenhagen, Finsensinstituttet.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Köln Dr. Egon Hiedemann für Physik, an der Technischen Hochschule Breslau Dr. Hellmut Hartmann für anorganische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Navigation und Meteorologie an der Technischen Hochschule Charlottenburg Dr. H. Koppe zum beamteten a. o. Professor für Flugnavigation und Flugmeßgerätekunde an der Technischen Hochschule Braunschweig, der Privatdozent an der Universität Breslau Dr. Ernst Ungerer zum a. o. Professor für Agrikulturchemie ebenda, an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich der Privatdozent für Materialprüfungswesen Dr. Emil Honegger zum beamteten a. o. Professor für Textilmaschinenbau und Textilindustrie und der Privatdozent Dr. Jakob Ackeret zum a. o. Professor für Aerodynamik.

Ehrungen: Die Planckmedaille der Physikalischen Gesellschaft wurde dem ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität München Geheimen Hofrat Dr. Arnold Sommerfeld verliehen. Dr. Georg v. Bekesy in Budapest ein Preis von 1200 M. von der Gesellschaft deutscher Ohrenärzte aus der Senker Stiftung für seine Veröffentlichungen in der Physikalischen Zeitschrift über die Theorie des Hörens, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Leipzig Dr. L. Lichtenstein wurde zum auswärtigen Mitgliede der Wissenschaftl. Ges. in Lwów (Lemberg) gewählt.

Gestorben: Der Professor der Chemie an der Universität Kopenhagen Dr. Julius Petersen, der ord. Honorarprofessor für Chemisch-technische Warenkunde an der Universität Frankfurt/Main Dr. Heinrich Becker, der ord. Professor der anorganischen Chemie an der Universität Florenz Dr. Angelo Angeli, der frühere ord. Professor der praktischen Chemie an der Universität von Illinois S. W. Parr, der frühere ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Hannover Geh. Regierungsrat Dr. Hermann Ost.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.